

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen  
von Carbonyl-Nitrosylkationen  
der VII. und VI. Nebengruppe  
mit flüssigem  $\text{NH}_3$   
und neuer Isonitrilkomplexe  
des Mangans und Rheniums**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Doktorgrades —

vorgelegt von Günter Wolfgang Landgraf aus Bayreuth  
—



# **Zur Kenntniss der Reaktionsweisen von Carbonyl-Nitrosylkationen der VII. und VI. Nebengruppe mit flüssigem $\text{NH}_3$ und neuer Isonitrilkomplexe des Mangans und Rheniums**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von Günter Wolfgang Landgraf aus Bayreuth



Als Dissertation genehmigt  
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1979

Vorsitzender der

|                        |                            |
|------------------------|----------------------------|
| Promotionskommission:  | Professor Dr. E. Schweizer |
| Erstberichterstatter:  | Professor Dr. H. Behrens   |
| Zweitberichterstatter: | Professor Dr. K. Brodersen |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546219\\_0039](https://archive.org/details/IA41546219_0039)

Die vorliegende Arbeit wurde am  
Institut für Anorganische Chemie II  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
unter Leitung von  
Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens  
ausgeführt

Mein besonderer Dank gilt  
Herrn Professor Dr. H. Behrens

Mein Dank gilt ferner

Herrn Dr. M. Moll für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren  
sowie seine Unterstützung bei der Diskussion der IR-  
und NMR-Spektren,

Herrn Dr. P. Merbach für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren,

Herrn Dr. D. Messer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse

sowie Frau Koschorek für die Aufnahme der IR-Spektren.



# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

## ALLGEMEINER TEIL

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER NITROSYL-CARBAMOYL-KOMPLEXE DER VII. UND VI. NEBENGRUPPE                                                                                                                                                                                                                                                    | 1  |
| I. Einleitung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1  |
| II. Umsetzung kationischer Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem $\text{NH}_3$                                                                                                                                                                                                                        | 12 |
| 1. Darstellung neuer kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans                                                                                                                                                                                                                                                                           | 12 |
| 2. Diskussion der IR-Spektren von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$ ( $\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{PET}_3, \text{CNMe}, \text{CNEt}$ ) und $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$                | 16 |
| 3. Diskussion der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$ ( $\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{PET}_3, \text{CNMe}, \text{CNEt}$ ) und $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ | 18 |
| 4. Zusammenhänge zwischen der Bildungstendenz von Carbamoylkomplexen aus kationischen Carbonyl-nitrosyl-Verbindungen des Mangans und deren Kraftkonstanten                                                                                                                                                                                         | 20 |

5. Darstellung und Eigenschaften der Monocarbonylnitrosyl-carbamoyl-Komplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  21
6. Diskussion der Massenspektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  24
7. Diskussion der IR-Spektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  31
8. Diskussion der NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  34
9. Röntgenstrukturanalyse von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  38
10. Darstellung und Eigenschaften von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ , CNMe, CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) 50
11. Diskussion der Massenspektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(PET}_2\text{Ph)(NO)CONH}_2$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNR)(NO)CONH}_2$  (R = Me, Et) 53
12. Diskussion der IR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ , CNMe, CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) 58
13. Diskussion der NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ , CNMe, CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) 63

14. Reaktionen der Carbamoylkomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{PET}_2\text{Ph}, \text{CNet}$ ),  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  mit Methanol 67
15. Diskussion des Massenspektrums von  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNet})(\text{NO})\text{COOMe}$  69
16. Diskussion der IR-Spektren von  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{CNet}$ ) und  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  72
17. Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{CNet}$ ) und  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  73

### III. Umsetzung kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VI. Nebengruppe mit flüssigem $\text{NH}_3$ 75

1. Darstellung und Eigenschaften von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )  
und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$  75
2. Diskussion der IR-Spektren von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )  
und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$  77
3. Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )  
und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$  80
4. Darstellung und Eigenschaften der Carbo-  
methoxokomplexe  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$   
( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  
 $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$  82

|                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Diskussion der IR-Spektren von $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$ ( $M = Mo, W$ ; $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ )<br>und $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$                                                        | 83  |
| 6. Diskussion der $^1H$ -NMR-Spektren von $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$ ( $M = Mo, W$ ; $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ )<br>und $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$                                                | 84  |
| <br>B. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER ISONITRIL-KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS                                                                                                                       | 85  |
| <br>I. Einleitung                                                                                                                                                                                            | 85  |
| <br>II. Darstellung und Eigenschaften von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CNR$ ( $R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3, PPh_2, AsMe_2$ ),<br>$\eta^5-C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2$ und $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CN]_2CO$ ( $M = Mn, Re$ ) | 86  |
| 1. Diskussion der Massenspektren von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CNR$ ( $R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3, PPh_2, AsMe_2$ ) und $\eta^5-C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2$                                                          | 89  |
| 2. Diskussion des Massenspektrums von $[\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CN]_2CO$                                                                                                                                        | 99  |
| 3. Diskussion der IR-Spektren von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CNR$ ( $R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3, PPh_2, AsMe_2$ ), $\eta^5-C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2$ und $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CN]_2CO$ ( $M = Mn, Re$ )            | 102 |
| 4. Diskussion der NMR-Spektren von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CNR$ ( $R = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3, PPh_2, AsMe_2$ ), $\eta^5-C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2$ und $[\eta^5-C_5H_5M(CO)_2CN]_2CO$ ( $M = Mn, Re$ )           | 107 |

# EXPERIMENTELLER TEIL

## ARBEITSMETHODIK UND AUSGANGSVERBINDUNGEN

111

### A. DARSTELLUNG NEUER NITROSYL-CARBAMOYL-KOMPLEXE DER VII. UND VI. NEBENGRUPPE

113

1. Darstellung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{PET}_3, \text{PET}_2\text{Ph}$ ),  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}$   $(\text{PF}_6)_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

113

2. Darstellung der Carbamoylkomplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PET}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3, \text{CNMe}, \text{CNEt}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}} = (\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$

116

3. Darstellung der Carbomethoxokomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PET}_2\text{Ph}, \text{CNEt}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{COOMe}]_2\widehat{\text{PP}}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$  ( $\widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$

120

|                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B. DARSTELLUNG NEUER ISONITRILKOMPLEXE DES<br>MANGANS UND RHENIUMS                                                                                                                                                                          | 122 |
| 1. Darstellung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$ ( $\text{R} =$<br>$\text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ ) und<br>$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{CNAsMe}_2$ | 122 |
| 2. Darstellung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_2\text{CN}]_2\text{CO}$<br>( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ )                                                                                                                      | 125 |
| L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S                                                                                                                                                                                                     | 126 |
| Z U S A M M E N F A S S U N G                                                                                                                                                                                                               | 132 |

## ALLGEMEINER TEIL

### A. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER NITROSYL- CARBAMOYL-KOMPLEXE DER VII. UND VI. NEBENGRUPPE

#### I. Einleitung

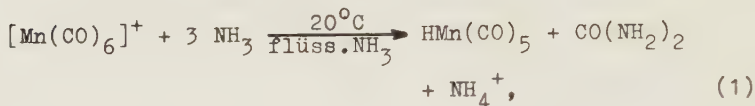
In den Carbamoyl-metall-Komplexen ist der Carbamoyl-ligand durch eine  $\sigma$ -Bindung an das jeweilige Metall gebunden. Man unterscheidet hierbei zwischen den Gruppierungen  $M-\text{CONH}_2$ ,  $M-\text{CONHR}$  und  $M-\text{CONR}_2$  ( $M$  = Übergangsmetall), je nachdem, ob man bei der Darstellung von flüssigem  $\text{NH}_3$ , primären bzw. sekundären Aminen ausgeht. Dieser Verbindungstyp läßt sich unmittelbar mit den von Kruck und Noack <sup>1)</sup> beschriebenen Carboalkoxo-metall-Verbindungen mit der  $-\text{COOR}$ -Gruppe vergleichen, die bei der Umsetzung kationischer Metallcarbonyl-Komplexe mit der Base  $\text{RO}^-$  entstehen.

Bereits 1965 erhielt Angelici <sup>2)</sup> durch die Reaktion von  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit  $\text{MeNH}_2$  eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{MnC}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ , die von Chipman und Jacobson <sup>3)</sup> durch Röntgenstrukturanalyse als Carbamoyl-methylamintetracarbonyl-mangan(+I),  $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{MeNH}_2)\text{CONHMe}$ , identifiziert wurde. Kurz darauf teilten Angelici und Denton <sup>4)</sup> die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektren dieses Komplexes mit.

Für die Entdeckung von Carbamoylkomplexen mit der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe sind zwei Beobachtungen von Bedeutung, die

Behrens und Mitarbeiter bereits 1966 machten:

- 1) Die Reaktion von  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$ , die gemäß <sup>5)</sup>,



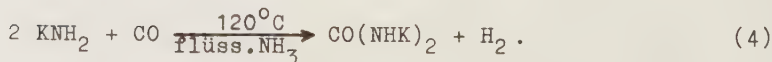
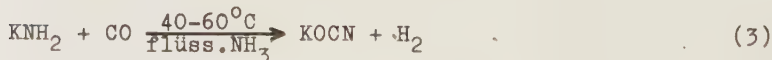
zu  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  führt. Hierfür wurde damals bereits ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem als nicht isolierbare Zwischenstufe Pentacarbonyl-carbamoyl-mangan(+I),  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$ , auftritt.

- 2) Die Reaktionen von CO mit Lösungen von  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  <sup>6)</sup>.

Während bei einem großen Überschuß von CO Formamid und Formamidkalium nebeneinander entstehen,



bilden sich bei einem Überschuß von  $\text{KNH}_2$  je nach Temperaturbedingungen neben  $\text{H}_2$  Kaliumcyanat bzw. Dikaliumharnstoff:



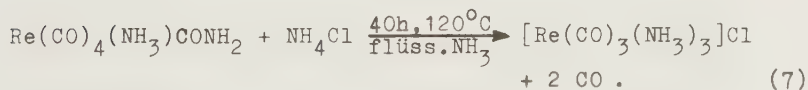
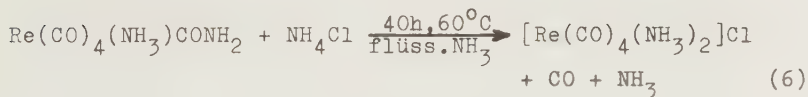
Überträgt man diese Reaktionen zwischen  $\text{KNH}_2$  und CO in flüssigem  $\text{NH}_3$  auf koordinativ gebundenes CO in kationischen

Carbonylkomplexen, so entstehen anstelle von Formamid Carbonyl-carbamoyl-Verbindungen vom Typ  $M(CO)_n-CONH_2$  und anstelle von  $H_2$  und  $KOCN$  [bzw.  $CO(NHK)_2$ ] Hydrido-carbonyle und  $NH_4OCN$  [bzw.  $CO(NH_2)_2$ ].

Der erste Carbonyl-carbamoyl-Komplex,  $cis-Re(CO)_4(NH_3)CONH_2$ , wurde von Behrens et al. <sup>7)</sup> bei der Umsetzung von  $Re(CO)_5Cl$  mit flüssigem  $NH_3$  bei einer Versuchsdauer von nur 1 Stunde bei  $60^\circ C$  ohne CO-Entwicklung erhalten,



wobei als Zwischenprodukt mit Sicherheit  $[Re(CO)_5NH_3]Cl$  auftritt. Da hierbei auch die Ammonosäure  $NH_4Cl$  entsteht, reagiert  $cis-Re(CO)_4(NH_3)CONH_2$  nach langen Reaktionszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur zu den ionogenen Komplexen  $[Re(CO)_4(NH_3)_2]Cl$  bzw.  $[Re(CO)_3(NH_3)_3]Cl$  unter CO-Eliminierung weiter <sup>8)</sup>:



Im Anschluß an die Versuche mit  $Re(CO)_5Cl$  gelang es, ausgehend von  $Mn(CO)_5Cl$ ,  $Mn(CO)_4(PPh_3)Cl$  und  $[Mn(CO)_4(PPh_3)_2]Cl$  mit flüssigem  $NH_3$  nach sehr kurzen Reaktions-

zeiten, die drei Carbamoylkomplexe  $\text{cis-Mn(CO)}_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$ ,  $\text{cis-Mn(CO)}_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  und  $\text{cis-Mn(CO)}_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$  zu isolieren, wobei in dieser Reihenfolge eine erhebliche Steigerung ihrer Stabilität festzustellen ist <sup>9)</sup>. Sie setzen sich sämtlich bei 60-120°C mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  unter CO- oder CO- und  $\text{PPh}_3$ -Substitution zum ionogenen  $[\text{Mn(CO)}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  um.

Bei den Reaktionen dieser drei Carbamoylkomplexe mit  $\text{HCl}$  in Benzol entstehen bei Raumtemperatur die ebenfalls ionogenen Typen  $[\text{Mn(CO)}_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{Mn(CO)}_4(\text{PPh}_3)\text{NH}_3]\text{Cl}$  und  $[\text{Mn(CO)}_4(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ , z.B. gemäß,

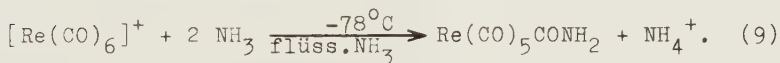


Allgemein läßt sich feststellen, daß die Carbonyl-carbamoyl-Komplexe des Rheniums wesentlich stabiler sind als diejenigen des Mangans.

Wie bereits erwähnt, führen die Reaktionen von kationischen Carbonylverbindungen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  nicht immer zu Carbamoylkomplexen, sondern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auch zu Hydridoderivaten. Versucht man die bereits früher postulierte Carbamoylverbindung  $\text{Mn(CO)}_5\text{CONH}_2$  durch die Reaktion von  $[\text{Mn(CO)}_6]^+$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei -78°C zu isolieren, so erhält man selbst bei diesen tiefen Temperaturen ausschließlich  $\text{HMn(CO)}_5$  und  $\text{NH}_4\text{NCO}$  <sup>10)</sup>, wobei anzunehmen ist, daß die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe der intermediär gebildeten Carbamoylverbin-

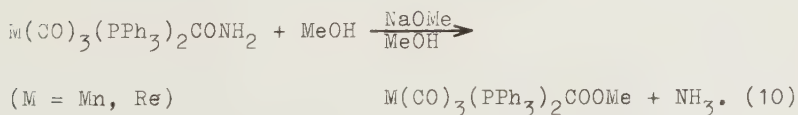
dung in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau zu  $\text{NCO}^-$  oxidiert wird.

Während entsprechende Versuche mit dem  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation zwischen 20 und  $60^\circ\text{C}$  ebenfalls zum Hydridocarbonyl  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  führen, konnte bei  $-78^\circ\text{C}$  das äußerst instabile  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  isoliert und charakterisiert werden <sup>10)</sup>:



Aus diesen Ergebnissen läßt sich leicht ableiten, daß die Stabilität von den Penta- über die Tetra- zu den Tricarbonyl-carbamoyl-Derivaten erheblich zunimmt. Wie ein Vergleich von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$  und  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONHMe}$  <sup>11)</sup> zeigt, sind die Komplexe mit  $-\text{CONHR}-$  und  $-\text{CONR}_2$ -Liganden stets wesentlich beständiger als die entsprechenden  $-\text{CONH}_2$ -Verbindungen.

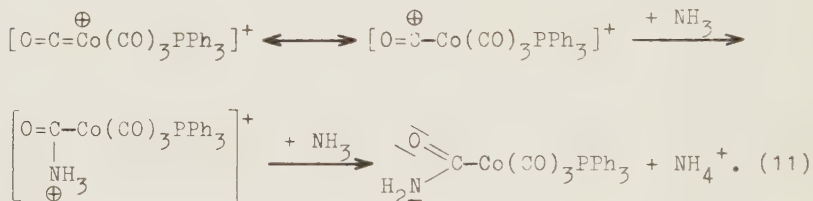
Mit Methanol werden die Carbamoylkomplexe stets in die entsprechenden Carboalkoxoderivate <sup>1)</sup> überführt, z.B. gemäß:



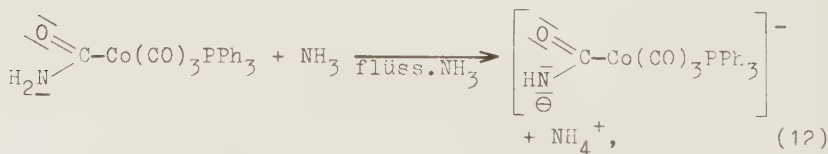
Unter den oben dargelegten Gesichtspunkten ist es daher verständlich, daß das fünffach-koordinierte  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^+$ -Kation zwar mit  $\text{NHMe}_2$  das sehr stabile N,N'-dimethyl-

carbamoyl-triphenylphosphan-tricarbonyl-kobalt(+I)  
 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{CONMe}_2$  bildet, mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$   
 dagegen  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NCO}$  <sup>12)</sup>.

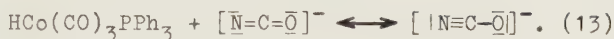
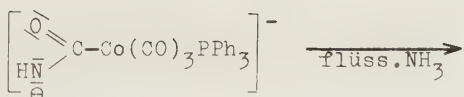
Als primärer Schritt erfolgt bei allen diesen Reaktionen stets ein nucleophiler Angriff eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls auf einen CO-Liganden des Kations unter Bildung eines Carbamoylkomplexes bei gleichzeitiger Abspaltung eines Protons gemäß:



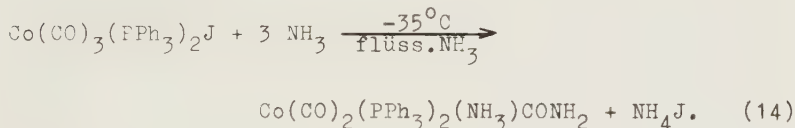
In Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau kann dann der  $\text{CONH}_2$ -Ligand weiter zur  $\text{NCO}$ -Gruppe oxidiert werden. Hierbei wird zunächst ein Proton eliminiert,



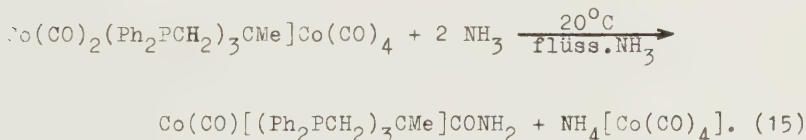
und unter Wanderung eines  $\text{H}^-$ -Ions der nicht isolierbare Anion-Komplex  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{CONH}]^-$  zu  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  reduziert unter gleichzeitiger Oxidation der  $[\text{CONH}]^-$ -Gruppe zum resonanzstabilisierten Cyanation:



Im Gegensatz zum  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  reagiert das Co-ärmere  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{J}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-35^\circ\text{C}$  unter Bildung von Dicarboxyl-triphenylphosphan-ammin-carbamoyl-Kobalt(+I) <sup>12)</sup> (Tab. 1):



Läßt man  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]\text{Co}(\text{CO})_4$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  12 Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  reagieren, so entsteht neben  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$  der Monocarbonyl-carbamoyl-Komplex  $\text{Co}(\text{CO})[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]\text{CONH}_2$  <sup>13)</sup>:



Erhitzt man diesen in flüssigem  $\text{NH}_3$  auf  $60^\circ\text{C}$ , so entsteht der Hydridokomplex  $\text{HCo}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}$  neben  $\text{NH}_4\text{NCO}$  <sup>13)</sup>.

Eine Übersicht über die Reaktionen von Carbonylkomplexen des Mangans, Rheniums und Kobalts mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1: Carbamoyl- und Hydridokomplexe des Mangans, Rheniums und Kobalts und deren Ausgangsverbindungen

| Ausgangsverbindung                                                | Temp.<br>[°C] | Reaktionsprodukt                                                           |
|-------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$                                      | -78           | $\text{HMn}(\text{CO})_5$                                                  |
| $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$                                      | -78           | $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CONH}_2$                                      |
| $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$                                      | 60            | $\text{HRe}(\text{CO})_5$                                                  |
| $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$                                 | -33           | $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$                         |
| $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$                                 | 60            | $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$                         |
| $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$                          | -70           | $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$                    |
| $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$                          | 30            | $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$                                      |
| $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$                          | -70           | $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{Pet}_3$                                      |
| $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^+$                          | -33           | $\text{cis-Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$                    |
| $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Pet}_3]^+$                          | -78           | $\text{cis-Re}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)\text{CONH}_2$                    |
| $\text{trans-}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]^+$         | -33           | $\text{mer-Mn}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$                  |
| $\text{trans-}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$         | -33           | $\text{mer-Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$                  |
| $\text{trans-}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^+$         | 60            | $\text{mer-Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CONH}_2$                  |
| $\text{cis-}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Pet}_3)_2]^+$           | 60            | $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{Pet}_3)_2\text{CONH}_2$                  |
| $\text{cis-}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{bipy}]^+$                | -33           | $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$                     |
| $\text{cis-}[\text{Re}(\text{CO})_4\text{bipy}]^+$                | 60            | $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{CONH}_2$                     |
| $\text{cis-}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{phen}]^+$                | -33           | $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{CONH}_2$                     |
| $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]^+$                          | -50           | $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$                                      |
| $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$                          | -35           | $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$         |
| $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^+$ | 20            | $\text{Co}(\text{CO})[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]\text{CONH}_2$ |
| $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^+$ | 60            | $\text{HCo}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}$               |
| phen = 1,10-Phenanthrolin                                         |               |                                                                            |
| bipy = 2,2'-Bipyridyl                                             |               |                                                                            |

Auch das Verhalten kationischer  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe des Molybdäns, Eisens, Rutheniums und Osmiums gegenüber flüssigem  $\text{NH}_3$  wurde untersucht.

So führen die Reaktionen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$  bei 20 bzw. 60°C zu den beiden Carbamoylverbindungen  $\text{cis-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  bzw.  $\text{trans-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$  <sup>14</sup>).

Auch hier läßt sich wiederum feststellen, daß die Bildungstendenz von Carbamoylverbindungen aus kationischen Carbonylkomplexen mit zunehmender Substitution der CO-Gruppen durch Liganden mit geringerem  $\pi$ -Acceptorvermögen abnimmt, entsprechend der zunehmenden Elektronendichte an den C-Atomen der verbleibenden CO-Gruppen, während gleichzeitig ihre Stabilität zunimmt.

Dies erklärt auch die Bildung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  aus  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  bereits bei -60°C, während  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$  aus  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+$  erst bei 20°C entsteht <sup>14</sup>).

Bei den Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$  ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2 =$  Diphenylmethyl-cyclopentadienyl,  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) und  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{CPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{CPh}_3 =$  Triphenylmethyl-cycloheptadienyl) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  werden die entsprechenden neutralen Carbamoylkomplexe erhalten <sup>15</sup>).

In jüngster Zeit konnten Behrens und Jungbauer <sup>16)</sup> eine Reihe von ebenfalls monomeren  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-carbamoyl-Derivaten des Rutheniums und Osmiums darstellen. Beim Eisen und Ruthenium gelang es, auch zweikernige,  $\overline{\text{PP}}$ -verbrückte ( $\overline{\text{PP}}$  = 1,2-Bis(diphenylphosphan)ethan) Carbamoylverbindungen mit je einem  $\text{CONH}_2$ -Liganden an jedem Metallatom zu erhalten <sup>16)</sup>.

Bei höheren Temperaturen bilden sich aus den Ruthenium-carbamoyl-Komplexen in flüssigem  $\text{NH}_3$  die jeweiligen Hydridocarbonyle  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(L)H}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CNMe}, \text{tPh}_3, \text{PEt}_3$ ) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)H}]_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ .

Sämtliche mit kationischen  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexen des Molybdäns, Eisens, Rutheniums und Osmiums in flüssigem  $\text{NH}_3$  untersuchten Reaktionen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Carbamoyl- und Hydridokomplexe des Molybdäns, Eisens, Rutheniums und Osmiums und deren kationische Ausgangsverbindungen

| Ausgangsverbindung                                           | Temp.<br>[°C] | Reaktionsprodukt                                                        |
|--------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_4]^+$             | -60           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{H}$                    |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ | -60           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{PPh}_3]^+$ | 20            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{PPh}_3)\text{H}$      |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{NH}_3]^+$  | 20            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_2(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_3]^+$             | -40           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{CONH}_2$               |

Tab. 2 (Forts.)

| Ausgangsverbindung                                                                                  | Temp.<br>[°C] | Reaktionsprodukt                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$                                             | -10           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$                               |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$                                 | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PEt}_3]^+$                                 | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$                                | -40           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$             |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$                    | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHPh}_2\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$ |
| $[\text{C}_7\text{H}_8\text{CPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$                                        | -50           | $\text{C}_7\text{H}_8\text{CPh}_3\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$                     |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$                                             | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$                          |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$                                             | 25            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}$                               |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CNMe}]^+$                                  | 10            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{CONH}_2$               |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{NCMe}]^+$                                  | 50            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{NCMe})\text{H}$                    |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{NCMe}]^+$                                  | -75           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{NCMe})\text{CONH}_2$               |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$                                 | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{CONH}_2$              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$                                 | 100           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{H}$                   |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{PEt}_3]^+$                                 | 5             | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{CONH}_2$              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{PEt}_3]^+$                                 | 100           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{H}$                   |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_3]^+$                                             | -33           | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$                          |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_3]^+$                                             | 30            | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2\text{H}$                               |
| $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2\widehat{\text{PP}}^{2+}$                   | -30           | $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$     |
| $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2\widehat{\text{PP}}^{2+}$                   | -30           | $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$     |
| $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2\widehat{\text{PP}}^{2+}$                   | 100           | $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{H}]_2\widehat{\text{PP}}$          |
| $\widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ 1,2-Bis(diphenylphosphan)ethan] |               |                                                                                           |

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die Kationen  $[M(CO)_3(PPh_3)_2Cl]^+$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) mit flüssigem  $NH_3$  zu den edelgaskonfigurierten Carbamoylverbindungen  $M(CO)_2(PPh_3)_2(Cl)CONH_2$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) reagieren, in denen das Metallatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

Somit kann festgestellt werden, daß bisher weder ein- noch zweikernige Carbamoylkomplexe von Übergangsmetallen mit NO-Liganden bekannt sind.

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es daher, solche Verbindungen durch Umsetzungen verschiedenartigster kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VII. und VI. Nebengruppe zugänglich zu machen.

## II. Umsetzung kationischer Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit flüssigem $NH_3$

### 1. Darstellung neuer kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans

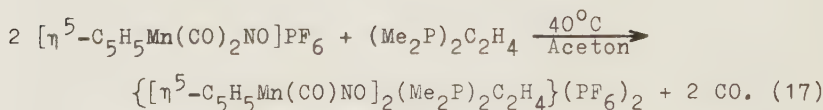
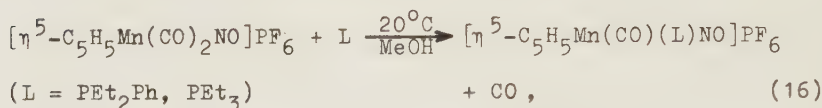
Für die Umsetzungen mit flüssigem  $NH_3$  werden die in Tab. 3 aufgeführten kationischen Komplexe des Mangans und Rheniums eingesetzt, für die nach der Methode von Cotton und Kraihanzel <sup>17)</sup> die jeweiligen CO-Kraftkonstanten berechnet wurden.

Tab. 3: Zur Reaktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$  eingesetzte  
Carbonyl-nitrosyl-Kationen des Mangans und  
Rheniums und deren CO-Kraftkonstanten [N/m]

| Komplex                                                                                                                      | Kraftkonstante    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$                                                    | $17,8 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$                                                  | $17,8 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$                                                    | $17,4 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                        | $16,8 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$                               | $16,7 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                        | $16,6 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                       | $16,6 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | $17,3 \cdot 10^2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNet})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | $17,1 \cdot 10^2$ |
| $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ | $16,8 \cdot 10^2$ |
| $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ | $16,8 \cdot 10^2$ |

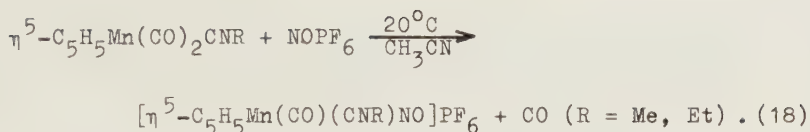
Während die Verbindungen  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  <sup>18-20</sup>),  $[\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  <sup>21</sup>),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  <sup>22</sup>),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ) <sup>23,24</sup>) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  <sup>23</sup>) bereits in der Literatur beschrieben sind, müssen die übrigen Komplexe teils auf analogem Weg, teils durch neue Methoden, dargestellt werden.

In Übereinstimmung mit den von King <sup>23)</sup> und Brunner <sup>24)</sup> beschriebenen Versuchen erhält man die phosphansubstituierten Derivate  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(PEt}_2\text{Ph)NO}]\text{PF}_6$ ,  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(PEt}_3\text{)NO}]\text{PF}_6$  und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  bei der Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  mit den jeweiligen Phosphanen:



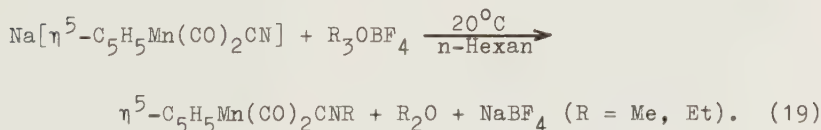
Die orangeroten, in guten Ausbeuten anfallenden Komplexe sind als Hexafluorophosphate sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung, längere Zeit beständig. Sämtliche Verbindungen sind in polaren Solvenzien (einschließlich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sehr gut löslich.

Während das einzige in der Literatur bisher beschriebene Isonitril-Derivat  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNC}_6\text{H}_{11}\text{)NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  = Cyclohexylisonitril) ebenfalls durch CO-Substitution aus  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  erhalten wurde <sup>24)</sup>, stellt man die entsprechenden Derivate mit CNMe bzw. CNEt zweckmäßiger durch Umsetzung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$  (R = Me, Et) mit  $\text{NOPF}_6$  dar:



Die äußerst stabilen, orangefarbenen, in polaren Solvenzien löslichen Komplexe können im Falle des  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNMe)NO}]\text{PF}_6$  als feinkristallines Pulver, im Falle des  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNEt)NO}]\text{PF}_6$  in Form langer Kristallnadeln isoliert werden.

Um auf die im freien Zustand unangenehm handzuhabenden Isonitrile CNMe und CNEt verzichten zu können, erfolgt die Synthese der bislang noch nicht bekannten Isonitrilkomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$  (R = Me, Et), in Anlehnung an die von Connor <sup>25)</sup> beschriebene Darstellung von  $\text{Cr(CO)}_5\text{CNEt}$ , durch Alkylierung von  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CN}]$  mit Trialkyltetrafluoroboraten:



Die neuen Komplexe werden analytisch, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

## 2. Diskussion der IR-Spektren von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]$

$\text{PF}_6$  (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PET}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und

$\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$

Die IR-Spektren von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PET}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  zeigen erwartungsgemäß in Lösung je eine intensive Bande für die  $\nu(\text{CO})$  bzw.  $\nu(\text{NO})$ -Schwingung (Tab. 4).

Tab. 4: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PET}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$

| Verbindung                                                                                                                   | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{CO})$ | $\nu(\text{NO})$ | Solvens                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$                               |                  | 2030 sst         | 1792 sst         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                        |                  | 2028 sst         | 1792 sst         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | 2242 st          | 2070 sst         | 1824 sst         | $\text{MeOH}$            |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNEt})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | 2230 st          | 2059 sst         | 1810 sst         | $\text{THF}$             |
| $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ |                  | 2038 sst         | 1797 sst         | $\text{MeCN}$            |

Die isonitrilsubstituierten Komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$  (R = Me, Et) weisen darüber hinaus noch je eine Absorption für die  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung auf. Die

phosphansubstituierten Komplexe zeigen gegenüber den CNR-Derivaten eine langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ - bzw.  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen, was mit dem größeren Donator/Akzeptor-Verhältnis der Phosphane gedeutet werden kann.

Die KBr-Festkörperspektren sind mit den Lösungsspektren im wesentlichen identisch, allerdings tritt bei allen Verbindungen eine Aufspaltung der  $\nu(\text{CO})$ - und teilweise auch der  $\nu(\text{NO})$ -Bande auf.

Weiterhin beobachtet man die charakteristischen  $\nu(\text{CH})$ -,  $\delta(\text{CC})$ - und  $\delta(\text{CH})$ -Absorptionen des Cyclopentadienylrestes sowie der Phosphan- bzw. Isonitrilliganden. Die intensitätsstarke Bande bei ca.  $840\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{1u}$ ) weist sämtliche Komplexe als  $\text{PF}_6$ -Salze aus.

Die IR-Spektren zeigen somit eindeutig, daß in den neuen Verbindungen jeweils ein  $\text{C}_5\text{H}_5$ -, CO-, NO- und Phosphan- bzw. Isonitrilligand am Mangan koordiniert ist. Im Falle des  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  kann darüber hinaus eine Struktur ausgeschlossen werden, in der der Phosphanligand zwei Koordinationsstellen am Mangan besetzt.

### 3. Diskussion der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)}\text{NO}]\text{PF}_6$ (L = $\text{PEt}_2\text{Ph}$ , $\text{PEt}_3$ , $\text{CNMe}$ , $\text{CNEt}$ ) und $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Kationen  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)}\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  zeigen im Falle der Isonitril-derivate ein scharfes Singulett, im Falle der Phosphan-komplexe jedoch ein Dublett der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen (Tab. 5). Daneben beobachtet man die charakteristischen Signale der Methyl-, Ethyl- bzw. Phenylgruppen der koordinierten Phosphan- bzw. Isonitrilliganden.

In den phosphanhaltigen Komplexen sind die Resonanzsignale der einzelnen Protonen infolge Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern noch weiter aufgespalten, was speziell bei den Methyl- bzw. Methylenprotonen zu komplizierten Multi-plettsstrukturen führt.

Die Singulettstruktur des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals bei den Isonitrilderivaten zeigt eindeutig, daß bei der Bildung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNR)NO}]\text{PF}_6$  aus  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$  (R = Me, Et) durch elektrophilen Angriff des  $\text{NO}^+$  am Metall der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring erhalten bleibt.

Tab. 5:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PET}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNET}$ ) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ . Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel. TMS

| Verbindung                                                                                                                   | $\text{C}_5\text{H}_5$                    | $\text{CH}_3$   | $\text{CH}_2$   | $\text{C}_6\text{H}_5$                    | Solvens                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$                               | 5,42<br>(d, 5H)<br>$J_{\text{PH}}=1,8$ Hz | 1,13<br>(m, 6H) | 2,37<br>(m, 4H) | 7,75<br>(d, 5H)<br>$J_{\text{PH}}=5,7$ Hz | $\text{CDCl}_3$            |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                        | 6,03<br>(d, 5H)<br>$J_{\text{PH}}=2,1$ Hz | 1,24<br>(m, 9H) | 2,25<br>(m, 6H) | -                                         | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | 5,83<br>(s, 5H)                           | 3,71<br>(s, 3H) | -               | -                                         | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNET})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | 6,13<br>(s, 5H)                           | 1,45<br>(t, 3H) | 4,12<br>(q, 2H) | -                                         | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ |
| $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ | 5,71                                      | 1,89*           |                 | -                                         | $\text{CD}_3\text{CN}$     |
| * Überlagerung mit dem Signal des Lösungsmittels                                                                             |                                           |                 |                 |                                           |                            |

#### 4. Zusammenhänge zwischen der Bildungstendenz von Carbamoylkomplexen aus kationischen Carbonyl-nitrosyl-Verbindungen des Mangans und Rheniums und deren Kraftkonstanten

Die Auswahl der für die Umsetzungen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  eingesetzten Carbonyl-nitrosyl-Komplexe des Mangans und Rheniums erfolgt unter den von D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg <sup>26)</sup> beschriebenen Kriterien. Danach sind Carbonylverbindungen mit größerer CO-Kraftkonstante bei sonst gleichen Bedingungen einem nucleophilen Angriff auf das C-Atom leichter zugänglich, als solche mit kleineren Kraftkonstanten.

Diesen Befund konnte Angelici <sup>27)</sup> für die Reaktion zwischen Metallcarbonyl-Kationen und Aminen noch weiter präzisieren. Danach ist eine irreversible Carbamoylbildung nur dann zu erwarten, wenn die CO-Kraftkonstante größer als  $17,2 \cdot 10^2$  N/m ist. Bei Kraftkonstanten zwischen  $17,2 \cdot 10^2$  und  $16,0 \cdot 10^2$  N/m liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor, d.h. die Carbamoylbildung ist nur spektroskopisch nachweisbar. Ist die Kraftkonstante jedoch kleiner als  $16,0 \cdot 10^2$  N/m, so erfolgt keine Carbamoylbildung mehr.

Als ungefähres Maß für die Tendenz zur Bildung von Carbamoylverbindungen aus kationischen Carbonylkomplexen kann auch die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz der endständigen CO-Liganden dienen. So konnte Angelici zeigen, daß eine Reaktion

von Carbonylverbindungen mit Aminen nur dann eintritt, wenn deren  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen über  $2000 \text{ cm}^{-1}$  liegen <sup>28)</sup>.

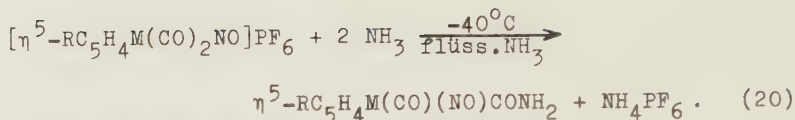
Diese Bedingungen werden für alle in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen erfüllt.

#### 5. Darstellung und Eigenschaften der Monocarbonyl-

nitrosyl-carbamoyl-Komplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$   
(R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$

Grundsätzlich ist bei kationischen Carbonyl-nitrosyl-Komplexen die Möglichkeit eines Angriffs durch nucleophile Reaktionspartner sowohl am CO- als auch am NO-Liganden gegeben. Wie frühere Untersuchungen zeigten, verläuft die Reaktion mit Methoxid-Ionen stets im Sinne der ersten Möglichkeit unter Bildung von Alkoxo-nitrosyl-Derivaten <sup>29,30)</sup>. Für einen nucleophilen Angriff an der koordinierten NO-Gruppe sind dagegen nur wenige Beispiele bekannt <sup>31,32)</sup>. Entsprechend diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten wäre auch bei der Reaktion gemischter kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe mit flüssigem  $\text{NH}_3$  oder Aminen die Bildung von Carbamoyl- oder Nitrosoverbindungen denkbar.

Wie sich zeigt, entstehen jedoch bei der Einwirkung von flüssigem  $\text{NH}_3$  auf die Kationen  $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}] \text{PF}_6$  (R = H, Me) bzw.  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}] \text{PF}_6$  bei  $-40^\circ\text{C}$  bereits nach wenigen Minuten ausschließlich die entsprechenden Carbamoylkomplexe:



(R = H, Me für M = Mn; R = H für M = Re)

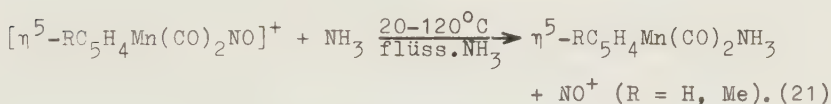
Dies steht in guter Übereinstimmung mit der von Busetto et al. beschriebenen Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  mit primären Aminen, bei der ebenfalls Carbamoylbildung erfolgt <sup>21)</sup>.

Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  können die neuen Komplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  vollständig vom gleichzeitig entstandenen leichtlöslichen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  abgetrennt und als analysenreine, feinkristalline Festsubstanzen isoliert werden.

Die tiefrot gefärbten Mangan-Verbindungen und der gelbe Rhenium-Komplex sind in polaren Solvenzien einschließlich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich und zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität aus. Sie sind bei Raumtemperatur mehrere Tage, bei  $-20^\circ\text{C}$  monatelang unzersetzt beständig.

Nachdem frühere Untersuchungen von Behrens et al. <sup>10,14,16)</sup> gezeigt haben, daß die Reaktionen zahlreicher kationischer Carbonylkomplexe von Übergangsmetallen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  zur Bildung von Hydridocarbonylen führen, ist es naturgemäß von Interesse, ob im Falle der vorliegenden kationischen Carbonyl-nitrosyl-Verbindungen  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}$  (R = H, Me) bzw.  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}$  erhalten werden.

Es konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  zwischen  $-33$  und  $+120^\circ\text{C}$  in keinem Fall die zu erwartenden Hydridokomplexe gebildet werden. Vielmehr entstehen unter diesen Bedingungen in wechselnden Ausbeuten die Substitutionsprodukte  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NH}_3$  <sup>33)</sup> und  $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NH}_3$ , die sich anhand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ - und  $\text{IR-Spektren}$  identifizieren lassen:



Die Bildung von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NH}_3$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) über- rascht allerdings, da normalerweise die Substitution eines  $\text{CO-Liganden}$  leichter erfolgt als die einer  $\text{NO-Gruppe}$  <sup>34)</sup>.

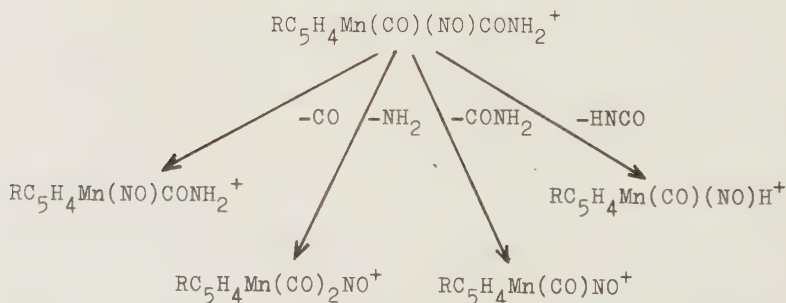
In Übereinstimmung mit diesem Reaktionsverhalten stehen Untersuchungen von Stewart et al. <sup>35)</sup>, nach denen es ebenfalls nicht möglich ist,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)H}$  durch Reduktion von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  zu erhalten. Dagegen kann der entsprechende Hydridokomplex des Rheniums auf reduktivem Wege in guten Ausbeuten als äußerst stabile, orange Flüssigkeit dargestellt werden.

Dennoch ergab auch die Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei höheren Temperaturen keinen Anhaltspunkt für die Bildung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)H}$ . Auch ein  $\text{NH}_3$ -Derivat des Typs  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{NH}_3$  konnte

nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionsprodukte erwiesen sich als unlöslich in organischen Solvenzien und konnten nicht näher charakterisiert werden.

6. Diskussion der Massenspektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$

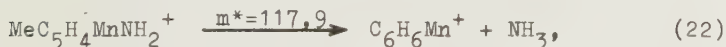
Die Massenspektren der beiden Mangan-Komplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) sind in ihren charakteristischen Abbauprozessen völlig identisch (Tab. 6 und 7). In beiden Fällen wird das entsprechende Molekülion nicht beobachtet, was zwanglos damit erklärt werden kann, daß die  $\text{M}^+$ -Ionen unter den energetischen Bedingungen der Stoßionisation (Elektronenenergie: 70 eV) noch vor Erreichen des Auffängers einer umfangreichen Fragmentierung unterliegen. Auf diesen bevorzugten Abbau des jeweiligen Molekülions weisen vier Primärschritte, gemäß



hin. Während sich die CO-Eliminierung dadurch auszeichnet, daß ein sehr intensives Fragment  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) registriert wird, bleiben die Intensitäten der übrigen Ionen von untergeordneter Bedeutung. Allerdings muß die Abspaltung von  $\text{HNCO}$  zu  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}^+$  besonders hervorgehoben werden, da sie für Carbamoylkomplexe charakteristisch ist <sup>10)</sup> und damit zur Identifizierung der vorliegenden Verbindungen beiträgt. Dieser Abbauprozess wird im übrigen vom  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$  ausgehend nochmals beobachtet.

Die durch den primären Abbau der jeweiligen Molekülonen entstehenden Fragmente unterliegen in der Folge allen denkbaren Abbauprozessen, die schließlich durch sukzessive Eliminierung der an der  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}$ -Einheit verbliebenen Liganden sämtlich zu  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$  führen, welches mit der Intensität 100 in die Tabellen 6 und 7 aufgenommen ist. Nachdem fast keine metastabilen Übergänge registriert werden, wäre die Erstellung von Fragmentierungsschemata rein spekulativ.

Während die Ionen  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$  einerseits unter  $\text{H}$ - und  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Abspaltung weiter abgebaut werden, ist andererseits im Falle des  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{MnNH}_2^+$  ein Abbau gemäß,



hervorzuheben, da er unter Wasserstoffwanderung und gleichzeitiger Ringerweiterung ablaufen muß.

Tab. 6: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$

| m/e  | Ion                                                    | rel. Int. |
|------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 206  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CO}^+$            | 0,8       |
| 194  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2^+$            | 22,1      |
| 185  | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+$                  | 74,2      |
| 179  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)H}^+$             | 0,7       |
| 178  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}^+$                | 1,0       |
| 166  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)NH}_2^+$              | 0,9       |
| 164  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCONH}_2^+$                | 24,7      |
| 151  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)H}^+$                 | 3,1       |
| 150  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNO}^+$                    | 6,0       |
| 148  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$                    | 0,7       |
| 136  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNH}_2^+$                  | 38,9      |
| 120  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                      | 100,0     |
| 97   | $\text{MnNCO}^+$                                       | 1,6       |
| 94   | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Mn}^+$                      | 1,5       |
| 93   | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                      | 10,4      |
| 92,5 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^{2+}$               | 3,9       |
| 85   | $\text{MnNO}^+$                                        | 2,3       |
| 83   | $\text{MnCO}^+$                                        | 1,3       |
| 81   | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ oder $\text{MnCN}^+$ | 39,0      |
| 80   | $\text{C}_2\text{HMn}^+$                               | 10,9      |
| 71   | $\text{MnNH}_2^+$                                      | 13,7      |
| 65   | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                               | 78,8      |
| 55   | $\text{Mn}^+$                                          | 75,3      |

Tab. 7: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$

| m/e | Ion                                                    | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 220 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CO}^+$          | 1,4       |
| 213 | $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}^+$                | 30,8      |
| 208 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)CONH}_2^+$          | 26,3      |
| 193 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)H}^+$           | 8,1       |
| 192 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)NO}^+$              | 3,5       |
| 180 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)NH}_2^+$            | 2,2       |
| 178 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{MnCONH}_2^+$              | 21,0      |
| 165 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)H}^+$               | 45,8      |
| 164 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{MnNO}^+$                  | 7,1       |
| 162 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{MnCO}^+$                  | 2,0       |
| 150 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{MnNH}_2^+$                | 17,6      |
| 134 | $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$                    | 100,0     |
| 133 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}^+$                      | 74,6      |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                      | 18,6      |
| 99  | $\text{MnCONH}_2^+$                                    | 7,4       |
| 94  | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Mn}^+$                      | 6,4       |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                      | 8,1       |
| 85  | $\text{MnNO}^+$                                        | 3,1       |
| 81  | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ oder $\text{MnCN}^+$ | 8,1       |
| 79  | $\text{MeC}_5\text{H}_4^+$                             | 100       |
| 71  | $\text{MnNH}_2^+$                                      | 12,7      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                          | 100       |

Die intensiven Ionen  $(RC_5H_4)_2Mn^+$  ( $R = H, Me$ ) sind bekanntermaßen auf Sekundärreaktionen im Massenspektrometer zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den Massenspektren der beiden Mangan-Komplexe wird im Falle der Rhenium-Verbindung  $\eta^5-C_5H_5Re(CO)(NO)CONH_2$  ein relativ intensiver Molekülpeak registriert (Tab. 8).

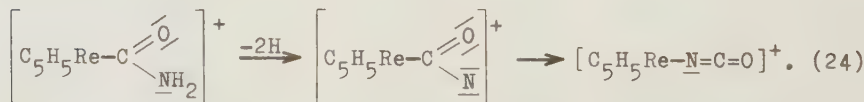
Ausgehend vom Molekülion wird hier die Abspaltung von  $CO$ ,  $NH_2$  und  $CONH_2$  beobachtet, wobei das durch  $CO$ -Eliminierung entstehende Ion  $C_5H_5Re(NO)CONH_2^+$  als intensitätsstärkstes Fragment das Basissignal des Spektrums liefert.

Während die Abspaltung von  $HNCO$  nicht auftritt, ist die  $H$ -Eliminierung aus dem Ion  $C_5H_5ReCONH_2^+$  gemäß,



deswegen von Interesse, weil dieser Abbauprozess auch im Massenspektrum von  $Re(CO)_5CONH_2$  beobachtet wurde <sup>10)</sup>.

Die Bildung des Isocyanat-Ions  $C_5H_5ReNCO^+$  läßt sich damit erklären, daß die Abspaltung von 2  $H$  zunächst zu einem Elektronensextett am Stickstoff führt, was dann eine Umlagerung im Sinne eines Hofmannschen Abbaues primärer Säureamide ermöglicht:



Tab. 8: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  (m/e-Werte bezogen  
auf  $^{187}\text{Re}$ )

| m/e | Ion                                                                  | rel. Int. |
|-----|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 354 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$ | 12,3      |
| 338 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CO}^+$     | 5,8       |
| 326 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$            | 100,0     |
| 310 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{NO}^+$                | 21,3      |
| 298 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{NO})\text{NH}_2^+$              | 41,0      |
| 296 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{NH}_2^+$              | 32,8      |
| 294 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReNCO}^+$                                 | 4,8       |
| 282 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReNO}^+$                                  | 23,8      |
| 280 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCO}^+$                                  | 18,4      |
| 268 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReNH}_2^+$                                | 60,7      |
| 266 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReN}^+$                                   | 43,2      |
| 252 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^+$                                    | 16,9      |
| 251 | $\text{C}_5\text{H}_4\text{Re}^+$                                    | 6,6       |
| 250 | $\text{C}_5\text{H}_3\text{Re}^+$                                    | 12,6      |
| 239 | $\text{C}_4\text{H}_4\text{Re}^+$                                    | 18,8      |
| 226 | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}^+$                                    | 14,8      |
| 225 | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Re}^+$                                    | 15,9      |
| 217 | $\text{ReNO}^+$                                                      | 2,5       |
| 215 | $\text{ReCO}^+$                                                      | 2,5       |
| 214 | $\text{ReCNH}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_3\text{Re}^+$              | 4,3       |
| 213 | $\text{ReCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Re}^+$               | 9,8       |
| 200 | $\text{CHRe}^+$                                                      | 13,9      |

Tab. 8 (Forts.):

| m/e | Ion                                                          | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 187 | $\text{Re}^+$                                                | 15,6      |
| 163 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{NO})\text{CONH}_2^{2+}$ | 2,0       |
| 149 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{NO})\text{NH}_2^{2+}$   | 3,3       |
| 148 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{NH}_2^{2+}$   | 4,9       |
| 141 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReNO}^{2+}$                       | 7,4       |
| 134 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReNH}_2^{2+}$                     | 6,5       |
| 133 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReN}^{2+}$                        | 3,2       |
| 126 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^{2+}$                         | 4,9       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                     | 12,3      |

Im übrigen ist das weitere Fragmentierungsverhalten von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NC})\text{CONH}_2$  weitgehend identisch mit dem der entsprechenden Mangan-Verbindung, wobei im unteren Massenbereich die Fragmente  $\text{C}_n\text{H}_m\text{Re}^+$  ( $n, m = 0-5$ ) aufgrund der Stabilität der Re-C-Bindung überwiegen.

7. Diskussion der IR-Spektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$   
(R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$

Die kurzwelligen IR-Spektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  charakterisieren diese Verbindungen in eindrucksvoller Weise als Carbonyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexe (Abb. 1).

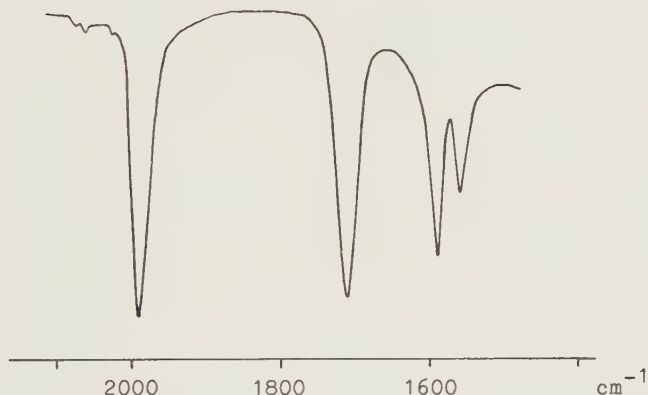


Abb. 1: IR-Spektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  im  
 Bereich von 2200-1500  $\text{cm}^{-1}$  (Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

So beobachtet man in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) jeweils vier charakteristische Banden zwischen 2008-1559  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die beiden kürzerwelligen der  $\nu(\text{CO})$  bzw.  $\nu(\text{NO})$ , die beiden längerwelligen den  $\nu(>\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(>\text{C}=\text{N}<)$  bzw.  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingungen zuzuordnen sind (Tab. 9).

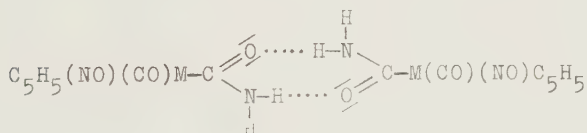
Tab. 2: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$   
(R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$

| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ |                                | $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ |                                | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ |                                | Zuordnung                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| fest/KBr                                                                  | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                                    | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                                  | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                     |
| 3495 s-m                                                                  |                                | 3498 s                                                                      |                                | 3490 m                                                                    |                                | -v(NH)                                                              |
| 3432 s                                                                    |                                | 3340 s                                                                      |                                | 3358 s                                                                    |                                |                                                                     |
| 3248 s-m                                                                  |                                | 3248 s                                                                      |                                | 3260 s                                                                    |                                |                                                                     |
| 3103 m                                                                    |                                | 3115 m                                                                      |                                | 3110 m                                                                    |                                |                                                                     |
| 2000 sst                                                                  | 2008 sst                       | 2009 sst                                                                    | 2004 sst                       | 1977 sst                                                                  | 1991 sst                       | v(CH)                                                               |
| 1981 st                                                                   |                                | 1983 sst                                                                    |                                | 1959 st                                                                   |                                |                                                                     |
| 1970 sst                                                                  |                                |                                                                             |                                | 1948 st                                                                   |                                | -v(CO)                                                              |
| 1928 s                                                                    |                                |                                                                             |                                | 1906 Sch                                                                  |                                |                                                                     |
| 1757 st                                                                   | 1750 sst                       | 1768 st                                                                     | 1743 sst                       | 1710 Sch                                                                  | 1712 sst                       | -v(NO)                                                              |
| 1736 Sch                                                                  |                                | 1728 sst                                                                    |                                | 1700 Sch                                                                  |                                |                                                                     |
| 1728 sst                                                                  |                                |                                                                             |                                | 1686 sst                                                                  |                                | v( $\text{C=O}$ )<br>+ v( $\text{C=N}$ )<br>+ $\delta(\text{NH}_2)$ |
| 1608 st                                                                   | 1601 st                        | 1608 m-st                                                                   | 1598 st                        | 1612 st                                                                   | 1589 st                        |                                                                     |
| 1571 st                                                                   | 1568 m                         | 1578 m                                                                      | 1565 m                         | 1560 Sch                                                                  | 1559 m                         | -p( $\text{NH}_2$ )<br>v( $\text{NH}_2$ )                           |
| 1560 Sch                                                                  |                                | 1560 m-st                                                                   |                                | 1554 st                                                                   |                                |                                                                     |
| 1234 m                                                                    |                                | 1250 m                                                                      |                                | 1263 m                                                                    |                                |                                                                     |
|                                                                           |                                | 1228 m                                                                      |                                | 1250 m                                                                    |                                |                                                                     |
| 1097 m                                                                    |                                | 1098 s                                                                      |                                | 1103 m                                                                    |                                |                                                                     |

In den KBr-Festkörperspektren sind die Banden der CO-, NO- und CONH<sub>2</sub>-Liganden infolge Festkörpereffekten aufgespalten. Weiterhin werden hier charakteristische Absorptionen der CONH<sub>2</sub>-Gruppe und des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Restes beobachtet.

So findet man nämlich im Bereich zwischen 3500-3100 cm<sup>-1</sup> jeweils vier schwache Banden, wobei die drei kürzerwelligen auf die ν(NH)-Valenzschwingungen zurückzuführen sind. Die längerwellige Absorption ist dagegen der ν(CH)-Valenzschwingung zuzuordnen.

Die CONH<sub>2</sub>-Gruppierung sollte allerdings in diesem Bereich nur Anlaß zu zwei Banden [ν(NH)<sub>as</sub> + ν(NH)<sub>s</sub>] geben, da jedoch im Festzustand, wie die Röntgenstruktur von η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)CONH<sub>2</sub> (S. 38) zeigt, zwei Komplexeinheiten durch Wasserstoffbrückenbindungen entsprechend



assoziiert sind, tritt eine zusätzliche, langwellig verschobene Bande auf. Ähnliche Effekte wurden bereits von Ellermann, Behrens und Krohberger bei anderen Carbamoylkomplexen beschrieben <sup>15)</sup>. Ferner ist Fermi-resonanz zwischen den (NH<sub>2</sub>)-Valenzschwingungen und den

Obertönen der Banden bei  $1612-1554\text{ cm}^{-1}$  nicht auszu-schließen.

Im Bereich zwischen  $1500-1000\text{ cm}^{-1}$  lassen sich im Festkörperspektrum alle auftretenden Banden ebenfalls leicht zuordnen (Tab. 9). Erwähnt seien hier lediglich die typischen  $\rho(\text{NH}_2)$ -Rocking-<sup>36)</sup> zwischen  $1263-1228\text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma(\text{NH}_2)$ -Waggingschwingungen<sup>37)</sup> bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe.

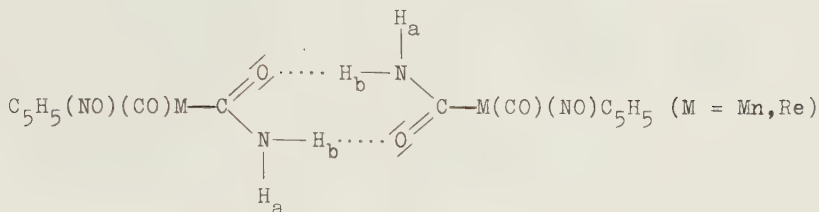
### 8. Diskussion der NMR-Spektren von $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$ ( $\text{R}=\text{H, Me}$ ) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Carbamoyl-komplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  sind bei Raumtemperatur im wesentlichen durch zwei bzw. drei Signale gekennzeichnet.

Während die  $\text{C}_5\text{H}_5$ - bzw.  $\text{C}_5\text{H}_4$ -<sup>38)</sup>Protonen sowie die Protonen der Methylgruppe jeweils als ein Singulett auftreten, beobachtet man für die  $\text{NH}_2$ -Protonen nur ein sehr breites Signal (Tab. 10).

Im Gegensatz zu den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -,  $\text{C}_5\text{H}_4$ - und  $\text{CH}_3$ -Singulett zeigt das Signal für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe ein temperaturabhängiges Verhalten (Tab. 10, Abb. 2). Bei Abkühlung auf  $-30$  bis  $-50^\circ\text{C}$  beobachtet man nämlich das Auftreten eines zusätzlichen Signals bei tieferem Feld, was vermutlich durch den Einfluß der verstärkten Assoziation bei tiefer

Temperatur im Sinne des Schemas



erklärt werden kann. Im assoziierten Zustand zweier Komplexeinheiten sollte nämlich  $\text{H}_a$  eine chemische Verschiebung zeigen, die der im nicht assoziierten Zustand

Tab. 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$   
( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ . Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel. TMS, Lsg.  $\text{CDCl}_3$

| Verbindung                                                                  | $\text{C}_5\text{H}_5/\text{C}_5\text{H}_4$ | Me   | $\text{CONH}_2$ | Temp. [°C] |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------|-----------------|------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$   | 5,42                                        | -    | 6,93/5,92       | -50        |
|                                                                             | 5,40                                        | -    | 6,61/5,86       | -30        |
|                                                                             | 5,38                                        | -    | 5,75            | -10        |
| $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ | 5,15                                        | 2,03 | 6,40/5,76       | -50        |
|                                                                             | 5,17                                        | 2,03 | 6,24/5,75       | -30        |
|                                                                             | 5,15                                        | 2,01 | 5,69            | 0          |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$   | 5,92                                        | -    | 6,16/5,70       | -50        |
|                                                                             | 5,88                                        | -    | 6,07/5,64       | -30        |
|                                                                             | 5,87                                        | -    | 5,65            | +20        |

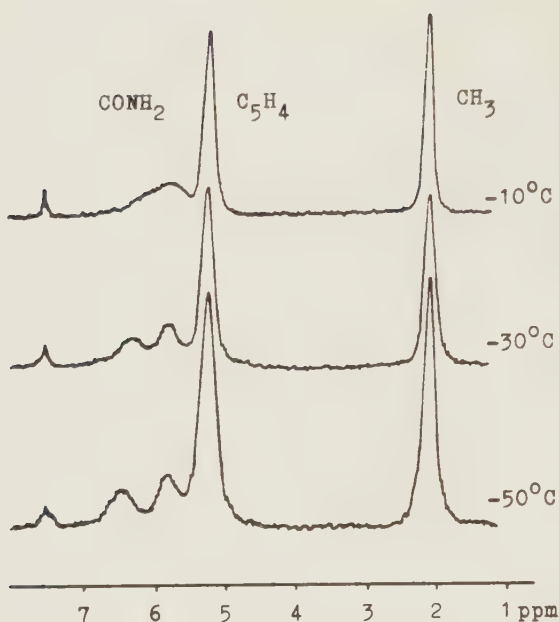
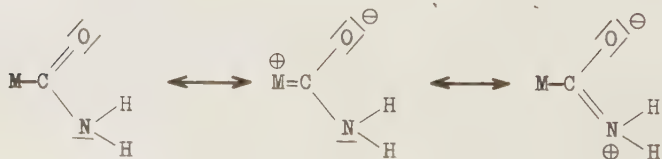


Abb. 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  und  $-10^\circ\text{C}$

sehr ähnlich ist, während  $\text{H}_b$  die für Wasserstoffbrücken typische Tieffeldverschiebung zeigen sollte <sup>39,40</sup>).

Hierbei liegt offenbar ein Spezialfall einer behinderten Rotation um eine C-N-Einfachbindung vor, bei der im Regelfall die Behinderung der freien Drehbarkeit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe infolge ihres partiellen Doppelbindungscharakters eintritt <sup>41,42</sup>):



Allerdings wird dabei eine echte Aufspaltung des gemittelten  $\text{NH}_2$ -Signals bei tiefer Temperatur beobachtet, d.h. ein Signal tritt bei tieferem Feld und ein weiteres bei höherem Feld auf. Inwieweit beide Effekte, nämlich Assoziation bzw. elektronische Wechselwirkung die freie Drehbarkeit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei Raumtemperatur beeinflussen, kann aufgrund des breiten und intensitäts-schwachen Signals nicht entschieden werden.

Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Carbamoylkomplexe ist wegen der Quadrupolverbreiterung der Signale und der zum Teil selbst bei tiefen Temperaturen ungenügenden Beständigkeit der Proben mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  [ $\delta_{\text{CO}} + \delta_{\text{CONH}_2}$ : 272,2/233,5;  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ : 93,4 ppm rel. TMS bei  $-32^\circ\text{C}$ ,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ] und  $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  [ $\delta_{\text{CO}} + \delta_{\text{CONH}_2}$ : 271,7/235,1;  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_4}$ : 110,7/93,7;  $\delta_{\text{Me}}$ : 13,2 ppm rel. TMS bei  $-52^\circ\text{C}$ ,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ] zeigen neben den erwarteten chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffe des  $\text{C}_5\text{H}_5$ - bzw.  $\text{MeC}_5\text{H}_4$ -Liganden je zwei breite Resonanzsignale bei ca. 272 und 235 bzw. 233 ppm. Eine eindeutige Zuordnung dieser Signale bei tiefem Feld ist jedoch nicht möglich, da die chemischen Verschiebungen des CO- und  $\text{CONH}_2$ -Liganden sich eigentlich nur wenig unterscheiden sollten. Die hohe chemische Verschiebung von 272 ppm deutet allerdings auf einen carbenartigen Charakter eines Kohlenstoffatoms hin. Dies kann einerseits durch

die bereits diskutierte Assoziation zweier Moleküle hervorgerufen werden, andererseits ist aber eine Wechselwirkung der  $\text{CONH}_2$ -Gruppen mit dem Solvens nicht auszuschließen.

## 2. Röntgenstrukturanalyse von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ <sup>43)</sup>

Von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen liegen bisher nur vier Röntgenstrukturanalysen vor. Schon 1968 wurden die beiden Modifikationen von  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{Me})\text{CONHMe}$  aufgeklärt <sup>3,44)</sup>. Aus neuerer Zeit stammen die Bestimmungen am  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-AsMe}_2][\mu\text{-CONMe}_2]$ , das eine als Brücke fungierende Carbamoylgruppe enthält <sup>45)</sup>, und am  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{Me})\text{CONHMe}$  <sup>46)</sup>. In allen Verbindungen sind die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Carbamoylliganden mono- oder disubstituiert. Dagegen sind röntgenographische Untersuchungen an Komplexen mit einem unsubstituierten  $\text{CONH}_2$ -Liganden bisher nicht publiziert. Allerdings wurde gleichzeitig mit dieser Röntgenstrukturanalyse von Jungbauer und Wagner <sup>16)</sup> auch diejenige am  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CONH}_2$  durchgeführt.

a) Einkristalle, Kristalldaten, Daten der Diffraktometermessung sowie Strukturbestimmung und Verfeinerung

Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Hexan-Gemischen bei  $-60^\circ\text{C}$  konnten für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete, tief rotbraun gefärbte Einkristalle

von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  in Form von gekappten monoklinen Prismen mit Kantenlängen bis zu 1 mm gezüchtet werden. Ein größerer Kristall wurde in einer Kristallmühle unter  $\text{N}_2$  zu einer Kugel mit  $\varnothing = 0,32(1)$  mm geschliffen und für die Strukturbestimmung verwendet (Kristalldaten: Tab. 11).

Tab. 11: Kristalldaten von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$

|                               |                                  |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Raumgruppe                    | $P 2_1/n - C_{2h}^5$             |
| Zellkonstanten                |                                  |
| a                             | 822,8(5) pm                      |
| b                             | 918,5(6) pm                      |
| c                             | 1165,7(6) pm                     |
| $\beta$                       | 99,23(5)°                        |
| Zellvolumen                   | $869,58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ |
| Zahl der Formel-              | 4                                |
| einheiten                     |                                  |
| Dichte, pyk.                  | 1,76 g/cm <sup>3</sup>           |
| Dichte, ber.                  | 1,69 g/cm <sup>3</sup>           |
| Absorptions-                  | 14,1 cm <sup>-1</sup>            |
| koeffizient für Mo-K $\alpha$ |                                  |

Dreidimensionale Reflexintensitäten wurden mit einem Scintillationszähler an einem Philips-PW 1100-Vierkreisdiffraktometer vermessen (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Im Bereich  $1^\circ < \theta \leq 20^\circ$  wurde die volle, für

$20^{\circ} < \theta \leq 30^{\circ}$  die halbe Reflexionssphäre aufgenommen, die zusammen 7411 Meßwerte lieferten. Nach den üblichen Korrekturen für kugelförmige Proben ergab die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe einen Satz von 2417 unabhängigen Daten, von denen 1582 mit  $I > 3\sigma(I)$  beobachtet und in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmsystems SHELX 76 47) gelöst.

Bei der Verfeinerung wurden die C-C- und C-H-Abstände des  $C_5H_5$ -Ringes untereinander gekoppelt, ebenso wie die NH-Abstände der Carbamoylgruppe und die isotropen Temperaturfaktoren aller Wasserstoffe. Die abschließenden R-Werte betrugen  $R_w = 0,0549$  und  $R = 0,0600$ . Für die Strukturzeichnungen wurde das ORTEP-Programmsystem verwendet 48). Tab. 12 und 13 enthalten die endgültigen Atomparameter und anisotropen Temperaturfaktoren.

#### b) Strukturdiskussion

Aus der ORTEP-Zeichnung von  $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)(NO)CONH_2$  (Abb. 3) ist ersichtlich, daß das Mangan-Atom verzerrt tetraedrisch von den vier Liganden  $C_5H_5$ , CO, NO und  $CONH_2$  umgeben ist. Da jedoch der aromatische  $C_5H_5$ -Ring nach allgemein anerkannter Anschauung drei Koordinationsstellen besetzt, entsteht eine  $\psi$ -oktaedrische Umgebung. Ein Vergleich mit dem ähnlich strukturierten

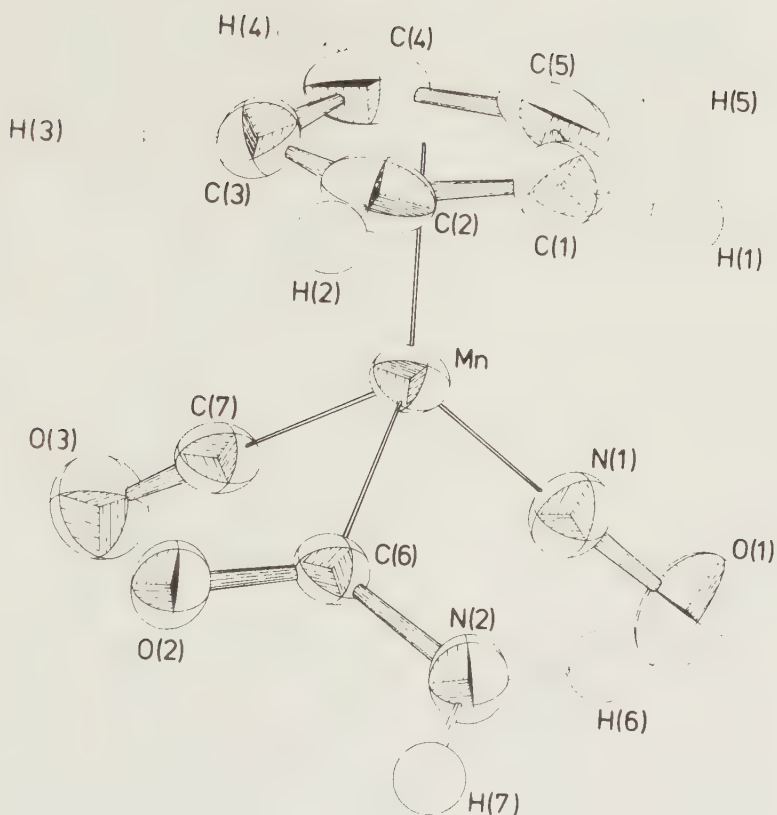


Abb. 3: ORTEP-Zeichnung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$

5-exo-Me- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)PPh}_3$ <sup>49)</sup>, dessen Diengruppe  $\eta^4$ -gebunden ist, zeigt, daß sich die Abstände  $d(\text{Mn-CO})$ ,  $d(\text{Mn-NO})$ ,  $d(\text{C-O})$ ,  $d(\text{N-O})$  und die Winkel  $\angle(\text{Mn-C-O})$  und  $\angle(\text{Mn-N-O})$  in beiden Verbindungen weitgehend entsprechen (vgl. Tab. 14).

Tab. 12: Atomparameter von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$   
(Standardabweichungen in Einheiten der  
letzten Dezimale in Klammern)

| Atom | x/a         | y/b        | z/c        |
|------|-------------|------------|------------|
| Mn   | 0,1114(1)   | 0,2140(1)  | 0,4106(1)  |
| C(1) | 0,0874(6)   | 0,2182(6)  | 0,2255(4)  |
| C(2) | 0,0582(6)   | 0,3578(5)  | 0,2628(4)  |
| C(3) | -0,0756(6)  | 0,3521(5)  | 0,3202(4)  |
| C(4) | -0,1350(6)  | 0,2068(6)  | 0,3154(5)  |
| C(5) | -0,0336(6)  | 0,1260(6)  | 0,2574(4)  |
| C(6) | 0,2947(5)   | 0,3610(5)  | 0,4527(4)  |
| C(7) | 0,0487(5)   | 0,2476(5)  | 0,5487(4)  |
| O(1) | 0,3059(5)   | -0,0346(4) | 0,4830(4)  |
| O(2) | 0,2740(4)   | 0,4836(4)  | 0,4885(3)  |
| O(3) | 0,0071(5)   | 0,2630(4)  | 0,6369(3)  |
| N(1) | 0,2255(4)   | 0,0700(5)  | 0,4531(4)  |
| N(2) | 0,4463(5)   | 0,3195(4)  | 0,4367(4)  |
| H(1) | 0,1826(9)   | 0,1856(10) | 0,1780(9)  |
| H(2) | 0,1242(10)  | 0,4564(9)  | 0,2523(10) |
| H(3) | -0,1247(10) | 0,4428(9)  | 0,3612(9)  |
| H(4) | -0,2402(9)  | 0,1705(10) | 0,3502(9)  |
| H(5) | -0,0441(10) | 0,0105(8)  | 0,2434(10) |
| H(6) | 0,4643(10)  | 0,2183(8)  | 0,4068(10) |
| H(7) | 0,5398(9)   | 0,3908(9)  | 0,4612(10) |



Tab. 14: Koordination des Mn-Atoms im  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}$   
(NO)CONH<sub>2</sub> [A] und Vergleich mit den Werten  
von 5-exo-Me-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)PPh<sub>3</sub> [B]

| [pm] bzw. [°]                           | A                                         | B                    |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------|
| d(Mn-CO)                                | 179,5(5)                                  | 177,1(7)             |
| d(Mn-NO)                                | 165,1(4)                                  | 167,4(5)             |
| d(C-O)                                  | 114,2(6)                                  | 114,4(8)             |
| d(N-O)                                  | 118,7(6)                                  | 120,0(7)             |
| ∠(Mn-C-O)                               | 177,1(4)                                  | 174,8(5)             |
| ∠(Mn-N-O)                               | 179,1(4)                                  | 178,4(5)             |
| ∠(OC-Mn-NO)                             | 95,0(2)                                   | 102,8(3)             |
| ∠(R-Mn-NO)                              | 95,5(2)                                   | 93,9(2)              |
| ∠(R-Mn-CO)                              | 88,7(2)                                   | 102,2(2)             |
| ∠(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Mn-NO) | 131,0(2)                                  |                      |
| ∠(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Mn-CO) | 122,1(2)                                  |                      |
| ∠(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Mn-R)  | 113,7(2)                                  |                      |
|                                         | R = CONH <sub>2</sub>                     | R = PPh <sub>3</sub> |
|                                         | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> = Mitte des |                      |
|                                         | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Ringes     |                      |

Wegen der sehr ähnlichen Streufaktoren von Kohlenstoff und Stickstoff ist eine röntgenographische Unterscheidung zwischen dem Carbonyl- und dem Nitrosyl-Liganden kaum möglich. Trotzdem konnte eine eindeutige und zweifelssfreie Zuordnung aufgrund der signifikant verschiedenen

Mn-X- und X-O-Bindungslängen ( $X = C, N$ ) erfolgen. Dabei wurden die von anderen Autoren <sup>49)</sup> beschriebenen Überlegungen berücksichtigt. Sowohl die Mn-CO- als auch die Mn-NO-Anordnung sind nahezu linear ( $177,1^\circ$  und  $179,1^\circ$ ). Nach Laing et al. <sup>50)</sup> soll NO in Nitrosylkomplexen allerdings leicht gewinkelt (ca.  $165^\circ$ ) an das Zentralatom gebunden sein. Da bei der Strukturbestimmung des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  keine Hinweise auf Fehlordnung oder statistische Verteilung gefunden werden konnten, liegt hier ein weiteres Beispiel vor, das diese Ansicht widerlegt.

Der Cyclopentadienylring ist fast eben; die geringfügigen Abweichungen von der besten Ebene können als Annäherung an die Halbsesselform beschrieben werden. Tab. 15 enthält Abstände und Winkel im  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring. Ein systematischer Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Mn-C-Abständen und elektronischen Effekten, wie trans-Effekt u.a., konnte nicht hergestellt werden. Der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring ist relativ starr; die einzige Bewegung mit niedriger Energiebarriere ist eine Libration um die Achse senkrecht zum Ring, was sich an den thermischen Schwingungsellipsoiden zeigt, da deren längste Achsen alle in der Ringebene liegen.

Wie in den vier oben genannten Carbamoylkomplexen <sup>3,44-46)</sup>, deren Strukturen aufgeklärt sind, ist auch für die Geometrie des  $\text{CONH}_2$ -Liganden die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs typisch. Die Atomab-

Tab. 15: Abstände und Winkel im Cyclopentadienyl-Ring

| Abstände [pm]                  |           | Winkel [°]         |          |
|--------------------------------|-----------|--------------------|----------|
| C(1) - C(2)                    | 138,8(7)  | C(5) - C(1) - C(2) | 108,0(3) |
| C(2) - C(3)                    | 137,8(7)  | C(1) - C(2) - C(3) | 108,0(3) |
| C(3) - C(4)                    | 140,3(7)  | C(2) - C(3) - C(4) | 108,5(3) |
| C(4) - C(5)                    | 138,2(8)  | C(3) - C(4) - C(5) | 107,5(3) |
| C(5) - C(1)                    | 140,3(7)  | C(4) - C(5) - C(1) | 108,0(4) |
| H(1) - C(1)                    | 107,2(11) | H(1) - C(1) - C(5) | 125,3(8) |
|                                |           | H(1) - C(1) - C(2) | 126,7(8) |
| H(2) - C(2)                    | 107,3(10) | H(2) - C(2) - C(1) | 128,9(9) |
|                                |           | H(2) - C(2) - C(3) | 123,1(8) |
| H(3) - C(3)                    | 107,2(11) | H(3) - C(3) - C(2) | 125,1(8) |
|                                |           | H(3) - C(3) - C(4) | 126,4(8) |
| H(4) - C(4)                    | 107,2(10) | H(4) - C(4) - C(3) | 126,1(8) |
|                                |           | H(4) - C(4) - C(5) | 126,4(8) |
| H(5) - C(5)                    | 107,5(9)  | H(5) - C(5) - C(4) | 125,2(8) |
|                                |           | H(5) - C(5) - C(1) | 126,8(8) |
| Mn - C(1)                      | 213,5(5)  |                    |          |
| Mn - C(2)                      | 215,9(5)  |                    |          |
| Mn - C(3)                      | 215,7(5)  |                    |          |
| Mn - C(4)                      | 215,2(4)  |                    |          |
| Mn - C(5)                      | 214,6(5)  |                    |          |
| Beste Ebene durch die C-Atome: |           |                    |          |
| C(1)                           | + 0,7     | H(1)               | + 0,4    |
| C(2)                           | - 1,1     | H(2)               | - 1,9    |
| C(3)                           | + 1,1     | H(3)               | + 3,7    |
| C(4)                           | - 0,6     | H(4)               | - 2,3    |
| C(5)                           | - 0,1     | H(5)               | + 3,5    |
|                                |           | Mn                 | + 178,9  |

stände und -winkel sind mit den durch Mikrowellentechnik sehr genau bestimmten Werten des ebenfalls planaren Formamids <sup>51)</sup> vergleichbar, in dem die Bindungsordnung der C-O- und der C-N-Bindung mit 1,71 bzw. 1,63 berechnet wurde. Da sowohl die beiden terminalen H-Atome als auch das Mangan in der durch C, O und N der Carbamoylgruppe aufgespannten Ebene liegen, können Resonanzerscheinungen des  $\pi$ -Elektronensystems mit den Metallorbitalen zu einer Stabilisierung der Anordnung führen. Darauf deutet neben einer Verkürzung des C-O-Abstandes und Verkleinerung des Winkels  $\angle(N-C-O)$  bzw. Erweiterung des Winkels  $\angle(H-N-H)$  vor allem die Mn-C-Bindungslänge von 202,6 pm hin, die deutlich kürzer als der berechnete Einfachbindungsabstand  $d(Mn-C(sp^2))$  von 215 pm ist, und einem Bindungsgrad von etwa 1,5 entspricht (vgl. Tab. 16).

Abb. 4 zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die a-c-Ebene. Charakteristisch ist das Auftreten von Dimeren, die durch Verknüpfung zweier Moleküle über ein Symmetriezentrum entstehen, wobei sich zwischen den beiden Carbamoylgruppen je eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Die N-H-O-Brücke ist nahezu linear [ $\angle(N-H-O) = 176,5^\circ$ ] und asymmetrisch [ $d(N-H) = 101,5$  pm;  $d(O-H) = 193,2$  pm] und in ihren Abmessungen mit den in Proteinen und Nucleinsäuren gefundenen vergleichbar <sup>52)</sup>.

Durch die Dimerisierung entsteht eine ebene Anordnung, die von einem Mangan-Atom über die beiden Carbamoylliganden bis zum anderen Mangan-Atom reicht. Eine solche

Tab. 16: Die Geometrie der Carbamoylgruppe im  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  [A] und Vergleich mit den Werten von Formamid [B],  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{Me})\text{CONHMe}$  (tetragonal [C] und monoklin [D]),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-AsMe}_2][\mu\text{-CONMe}_2]$  [E] und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{Me})\text{CONHMe}$  [F]

| [pm], [°]               | A                | B         | C                    | D         | E                         | F                   |
|-------------------------|------------------|-----------|----------------------|-----------|---------------------------|---------------------|
| d(C-N)                  | 134,6(6)         | 134,3(7)  | 134,5(12)            | 144,3(27) | 135(2)                    | 137(3) 141(3)       |
| d(C-O)                  | 122,2(6)         | 124,3(7)  | 125,1(10)            | 122,8(15) | 125(2)                    | 125(3) 125(3)       |
| $\angle(\text{N-C-O})$  | 119,4(3)         | 123,6(4)  | 117,4(8)             | 116,7(20) | 115,9(11)                 | 117(2) 113(2)       |
| d(M-C)                  | 202,6(4)         |           | 207,2(11)            |           | 200(1)                    | 225(3) 231(2)       |
| $\angle(\text{M-C-O})$  | 123,9(3)         |           | 121,2(7)             | 120,1(15) | 113,5(8)                  | 125(2) 130(2)       |
| $\angle(\text{M-C-N})$  | 116,6(2)         |           | 121,4(7)             | 123,1(12) | 130,7(10)                 | 118(2) 117(2)       |
| d(N-R)                  | 101,2(9)         |           |                      |           | 147(2)                    |                     |
| d(N-R')                 | 101,5(9)         | 99,5(7)   | 147,0(12)            | 136,6(34) | 148(2)                    | 148(3) 148(3)       |
| $\angle(\text{C-N-R})$  | 119,9(7)         |           |                      |           | 119,6(11)                 |                     |
| $\angle(\text{C-N-R}')$ | 117,1(6)         | 103,9(12) | 122,4(8)             | 121,9(16) | 123,2(11)                 | 120(2) 125(2)       |
| $\angle(\text{R-N-R}')$ | 122,9(9)         | 119,0(3)  |                      |           | 117,2(11)                 |                     |
|                         | M = Mn<br>R=R'=H | R=R'=H    | M = Mn<br>R=H, R'=Me |           | M $\approx$ Fe<br>R=R'=Me | M = W<br>R=H, R'=Me |



Abb. 4: Projektion der Kristallstruktur von  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  auf die a-c-Ebene

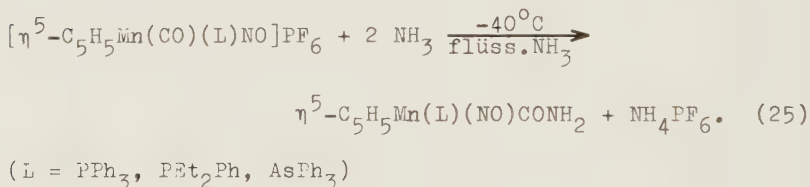
Assoziation ist bereits bei der Diskussion der Festkörper-IR-Spektren (S. 33) postuliert worden.

Die dimeren Moleküle sind in der Kristallstruktur so gepackt, daß senkrecht zur a-b-Ebene Schichten, die die vorher beschriebene ebene Anordnung und die CO- und NO-Gruppen enthalten, mit Schichten aus zueinander leicht gekippten Cyclopentadienylringen abwechseln.

10. Darstellung und Eigenschaften von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$   
(L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\text{P}^{\text{P}}\text{-}(\text{P}^{\text{P}} = (\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4)$

Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, nimmt die Stabilität von Carbamoylverbindungen beim Ersatz von CO durch P- bzw. N-Liganden zu, ihre Bildungstendenz jedoch ab 10).

Setzt man die Komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ) bei  $-35$  bis  $-40^\circ\text{C}$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  um, so bilden sich in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Carbamoylverbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ):



Diese Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, als die CO-Kraftkonstanten bei den kationischen Ausgangsverbindungen zwischen 1600-1700 N/m liegen (Tab. 3) und daher die quantitative Bildung von Carbamoylkomplexen eigentlich nicht mehr zu erwarten wäre.

Daß ihre Bildung trotzdem nahezu vollständig erfolgt, liegt offensichtlich an der Schwerlöslichkeit der

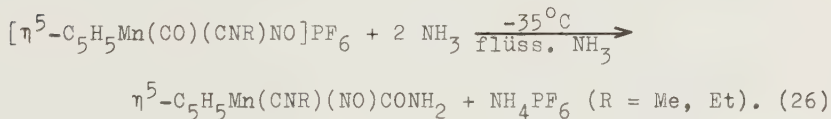
Reaktionsprodukte in flüssigem  $\text{NH}_3$ , wodurch das Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben wird.

In diesem Zusammenhang ist es daher von Interesse, daß sich eine Carbamoylverbindung mit dem  $\text{PEt}_3$ -Liganden nicht isolieren läßt, da diese in flüssigem  $\text{NH}_3$  offenbar nicht schwerlöslich genug ist, sodaß beim Abdampfen des flüssigen  $\text{NH}_3$  das Gleichgewicht wieder in Richtung der kationischen Ausgangsverbindung verschoben wird.

Ähnliche Beobachtungen machten auch Busetto et al. <sup>21)</sup> beim Versuch der Darstellung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONHMe}$ . Infolge der Reversibilität der Reaktion konnte auch hierbei kein Carbamoylkomplex isoliert werden.

Bei den Umsetzungen der kationischen Carbonyl-isonitril-Komplexe ist aufgrund der CO-Kraftkonstanten (Tab. 3) die Bildung von Carbamoylderivaten grundsätzlich zu erwarten.

Tatsächlich verlaufen auch die Reaktionen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  unter quantitativer Bildung der in flüssigem  $\text{NH}_3$  mäßig löslichen Carbamoylverbindungen:



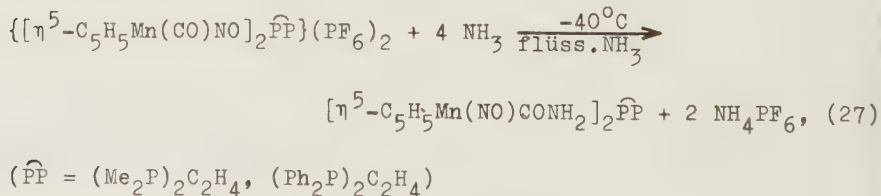
Dagegen erfolgt nach Untersuchungen von Angelici et al. bemerkenswerterweise bei den Reaktionen von kationischen

Carbonyl-isonitril-Komplexen des Eisens <sup>53)</sup> und Mangans <sup>54)</sup> mit primären Aminen nicht nur ein nucleophiler Angriff am CO-Liganden, sondern auch am C-Atom des koordinierten Isonitrils, was zweifelsohne auf die wesentlich größere Basizität des Amins im Vergleich zum  $\text{NH}_3$  zurückzuführen ist.

Nachdem sich die neuen Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexe des Mangans durch eine besondere Stabilität auszeichnen, lag es nahe, auch entsprechende zweikernige Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-Kationen des Mangans mit flüssigem  $\text{NH}_3$  umzusetzen, zumal solche Reaktionen auch mit Aminen bisher nicht beschrieben sind.

Prinzipiell kann bei diesen Umsetzungen ein nucleophiler Angriff an nur einer oder an beiden CO-Gruppen erfolgen, wobei entweder kationische Monocarbamoyl- oder neutrale Dicarbamoylderivate entstehen sollten.

Bei der Einwirkung von flüssigem  $\text{NH}_3$  auf die diphosphanverbrückten Kationen  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2\widehat{\text{PP}}\}^{2+}$  ( $\widehat{\text{PP}} = (\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) bilden sich bei  $-40^\circ\text{C}$  gemäß,



ausschließlich die zweikernigen, neutralen Carbamoyl-

komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\widehat{\text{P}}\widehat{\text{P}}$  ( $\widehat{\text{P}}\widehat{\text{P}} = (\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ), bei denen zwei  $\text{CONH}_2$ -Gruppen in einem Molekül vorliegen. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in flüssigem  $\text{NH}_3$  ist ihre Abtrennung vom gleichzeitig entstandenen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  leicht möglich.

Sowohl die tiefrot bis lila gefärbten einkernigen Monocarbamoylkomplexe als auch die zweikernigen, tiefroten Dicarbamoylderivate des Mangans sind in allen polaren Solvenzien gut, in Benzol dagegen nur mäßig und in unpolaren Solvenzien kaum löslich. Mit Ausnahme der  $\text{AsPh}_3$ -substituierten Verbindung sind die Festsubstanzen und deren Lösungen selbst bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Die Stabilität der neuen Carbamoylderivate nimmt in der Reihe vom  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{AsPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$  über die isonitril- und phosphansubstituierten Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe zu den zweikernigen, diphosphanverbrückten Verbindungen zu, wobei sich  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  bemerkenswerterweise erst bei  $170^\circ\text{C}$  zersetzt.

#### 11. Diskussion der Massenspektren von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PET}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ )

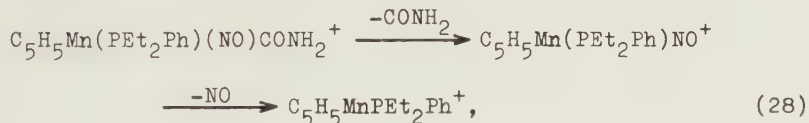
Die phosphansubstituierte Verbindung  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PET}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ist der massenspektroskopischen Untersuchung nur bedingt zugänglich, da sie sich bereits bei niedrigen Einlaßtemperaturen ( $45^\circ\text{C}$ ) unter bevorzugter Abspaltung des Phosphanliganden zersetzt. Umso wichtiger ist es

Tab. 17: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum

von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$

| m/e | Ion                                                                              | rel. Int. |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 360 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$ | 1,2       |
| 331 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEtPh})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$          | 0,2       |
| 330 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEt}_2\text{Ph})\text{CONH}_2^+$            | 0,2       |
| 316 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEt}_2\text{Ph})\text{NO}^+$                | 1,0       |
| 302 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$            | 0,2       |
| 287 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEtPh})\text{NO}^+$                         | 0,2       |
| 286 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPEt}_2\text{Ph}^+$                                  | 6,8       |
| 257 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPEtPh}^+$                                           | 0,5       |
| 228 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPPh}^+$                                             | 1,0       |
| 221 | $\text{MnPEt}_2\text{Ph}^+$                                                      | 3,6       |
| 185 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+$                                            | 1,0       |
| 166 | $\text{PEt}_2\text{Ph}^+$                                                        | 57,6      |
| 151 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnP}^+$                                               | 3,6       |
| 138 | $\text{PEtPhH}^+$                                                                | 66,7      |
| 137 | $\text{PEtPh}^+$                                                                 | 6,9       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                                                | 6,1       |
| 110 | $\text{PPhH}_2^+$                                                                | 56,8      |
| 109 | $\text{PPhH}^+$                                                                  | 100,0     |
| 108 | $\text{PPh}^+$                                                                   | 23,2      |
| 77  | $\text{Ph}^+$                                                                    | 15,1      |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                                         | 82,0      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                                    | 10,8      |

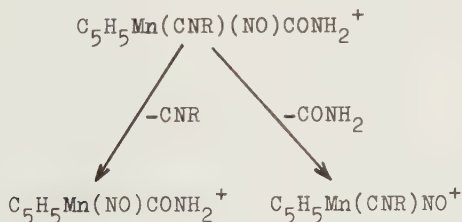
daher, daß zumindest das Molekölion  $C_5H_5Mn(PET_2Ph)(NO)CONH_2^+$  mit ausreichender Intensität registriert wird und auch ein Abbauprozess gemäß,



noch eindeutig zuzuordnen ist (Tab. 17).

Im übrigen sind weitere metallhaltige Fragmente von untergeordneter Bedeutung, während die Fragmentierung des freien  $PET_2Ph$  und  $C_5H_5$ -Liganden vorherrscht.

Die beiden isonitrilsubstituierten Carbamoylkomplexe  $\eta^5-C_5H_5Mn(CNR)(NO)CONH_2$  ( $R = Me, Et$ ) können durch ihr jeweiliges Molekölion eindeutig identifiziert werden (Tab. 18 und 19). Ausgehend von  $M^+$  sind beiden Verbindungen zwei primäre Abbauprozesse gemeinsam:



Im Falle von  $C_5H_5Mn(CNEt)(NO)CONH_2$  wird zusätzlich noch die Eliminierung von  $NO$  zum  $C_5H_5Mn(CNEt)CONH_2^+$  beobachtet (Tab. 19).

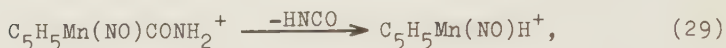
Tab. 18: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNMe})(\text{NO})\text{CONH}_2$

| m/e | Ion                                                                    | rel. Int. |
|-----|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 235 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNMe})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$ | 15,7      |
| 194 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$              | 28,9      |
| 191 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNMe})\text{NO}^+$                | 4,5       |
| 185 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+$                                  | 21,1      |
| 164 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCONH}_2^+$                                | 16,9      |
| 162 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNMe}^+$                                  | 36,1      |
| 151 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{H}^+$                   | 3,1       |
| 150 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNO}^+$                                    | 5,6       |
| 136 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNH}_2^+$                                  | 31,4      |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                                      | 100,0     |
| 112 | $\text{Mn}(\text{CNMe})\text{NH}_2^+$                                  | 5,7       |
| 95  | $\text{C}_3\text{H}_4\text{Mn}^+$                                      | 3,5       |
| 94  | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Mn}^+$                                      | 1,6       |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                                      | 7,2       |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                                       | 3,6       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$                 | 15,7      |
| 80  | $\text{C}_2\text{HMn}^+$                                               | 4,7       |
| 71  | $\text{MnNH}_2^+$                                                      | 6,0       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                               | >100      |
| 56  | $\text{MnH}^+$                                                         | 21,7      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                          | 79,6      |

Tab. 19: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNEt})(\text{NO})\text{CONH}_2$

| m/e | Ion                                                                    | rel. Int. |
|-----|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 249 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNEt})(\text{NO})\text{CONH}_2^+$ | 16,4      |
| 219 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNEt})\text{CONH}_2^+$            | 1,2       |
| 205 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNEt})\text{NO}^+$                | 9,6       |
| 194 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2^+$              | 30,8      |
| 185 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+$                                  | 20,7      |
| 175 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNEt}^+$                                  | 52,0      |
| 164 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCONH}_2^+$                                | 17,6      |
| 150 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNO}^+$                                    | 1,1       |
| 148 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$                                    | 2,9       |
| 147 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNH}^+$                                   | 2,3       |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$                                    | 17,2      |
| 136 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNH}_2^+$                                  | 32,8      |
| 126 | $\text{Mn}(\text{CNEt})\text{NH}_2^+$                                  | 4,4       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                                      | 100,0     |
| 110 | $\text{MnCNEt}^+$                                                      | 3,2       |
| 94  | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Mn}^+$                                      | 3,5       |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                                      | 5,2       |
| 85  | $\text{MnNO}^+$                                                        | 2,4       |
| 83  | $\text{MnCO}^+$                                                        | 3,2       |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                                       | 2,0       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$                 | 18,4      |
| 71  | $\text{MnNH}_2^+$                                                      | 12,0      |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                               | >100      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                          | >100      |

Durch sukzessive Abspaltung der an der  $C_5H_5Mn$ -Einheit verbliebenen Liganden werden die in den Primärschritten gebildeten Fragmente sämtlich zu  $C_5H_5Mn^+$  abgebaut, wobei im Falle der Methylisonitrilverbindung die Abspaltung von  $HNCO$  gemäß,



gesondert hervorzuheben ist.

Erwähnt sei noch die auffallende Intensität der Ionen  $C_5H_5MnCNR^+$  ( $R = Me, Et$ ), die bekanntermaßen darauf zurückzuführen ist, daß Isonitrilliganden infolge ihres starken Donorcharakters die positive Ladung am Metall stabilisieren können <sup>55)</sup>.

## 12. Diskussion der IR-Spektren von $\eta^5-C_5H_5Mn(L)(NO)CONH_2$ ( $L = PPh_3, PEt_2Ph, AsPh_3, CNMe, CNEt$ ) und $[\eta^5-C_5H_5Mn(NO)CONH_2]_2\bar{P}P$ ( $\bar{P}P = (Me_2P)_2C_2H_4, (Ph_2P)_2C_2H_4$ )

Sämtlichen IR-Spektren der neuen ein- und zweikernigen Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe sind die charakteristischen Absorptionen der  $NO$ - bzw.  $CONH_2$ -Liganden gemeinsam. Während sowohl in den Festkörper- als auch in den Lösungsspektren die  $NO$ -Gruppe in diesen Verbindungen nur Anlaß zu einer  $\nu(NO)$ -Valenzschwingung zwischen  $1728-1672\text{ cm}^{-1}$  gibt, zeigt der  $CONH_2$ -Rest erheblich mehr typische Banden

Tab. 20: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$   
(L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Pt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ )

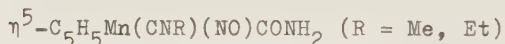
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(PPh}_3\text{)(NO)CONH}_2$ |                                | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(Pt}_2\text{Ph)(NO)CONH}_2$ |                                | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(AsPh}_3\text{)(NO)CONH}_2$ |                                  | Zuordnung                     |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| fest/KBr                                                       | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                        | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                        | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ * |                               |
| 3482 ss                                                        |                                | 3488 s-m                                                        |                                | 3496 ss                                                         |                                  | - $\nu(\text{NH})$            |
| 3343 ss                                                        |                                | 3350 ss                                                         |                                | 3345 ss                                                         |                                  |                               |
| 3240 ss                                                        |                                | 3242 ss                                                         |                                | 3240 ss                                                         |                                  |                               |
| 1686 sst                                                       | 1692 sst                       | 1728 s-m                                                        | 1692 sst                       | 1678 sst                                                        | 1690 sst                         | - $\nu(\text{NO})$            |
| 1600 Sch                                                       | 1575 st                        | 1606 m                                                          | 1577 st                        | 1581 Sch                                                        | 1575 st                          | $\nu(>\text{C}=\text{O})$     |
| 1572 m-st                                                      |                                | 1591 m                                                          |                                | 1569 st                                                         |                                  | + $\nu(>\text{C}=\text{N} <)$ |
| 1547 st                                                        | 1546 m                         | 1535 st                                                         | 1544 st                        | 1548 st                                                         | 1545 m-st                        | + $\delta(\text{NH}_2)$       |
| 1203 m                                                         |                                | 1210 m                                                          |                                | 1204 m                                                          |                                  | $\rho(\text{NH}_2)$           |
| 1090 m                                                         |                                | 1084 m                                                          |                                | 1077 s-m                                                        |                                  | $\gamma(\text{NH}_2)$         |

\* in Lösung rasche Zersetzung

(Tab. 20-22), die bereits bei den Komplexen  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}$  (NO)CONH<sub>2</sub> (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  ausführlich diskutiert wurden (S. 31). Ihre Zuordnungen sind in Tab. 20-22 wiedergegeben.

Während die Nitrosyl-carbamoyl-Derivate des Mangans mit Phosphan- bzw. Arsan-Liganden (Tab. 20 und 22) im Bereich von 2200-1500 cm<sup>-1</sup> außer den erwähnten Absorptionen keine

Tab. 21: Charakteristische IR-Absorptionen (cm<sup>-1</sup>) von



| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNMe)(NO)CONH}_2$ |                                      | $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)CONH}_2$ |                                      | Zuordnung              |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| fest/KBr                                               | Lsg./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | fest/KBr                                               | Lsg./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |                        |
| 3482 m                                                 |                                      | 3488 s-m                                               |                                      | } v(NH)                |
| 3360 s                                                 |                                      | 3375 s                                                 |                                      |                        |
| 3239 m                                                 |                                      | 3244 s                                                 |                                      |                        |
| 2160 sst                                               | 2176 sst                             | 2146 sst                                               | 2160 sst                             | v(CN)                  |
| (2010 m)                                               |                                      |                                                        |                                      | } Zers.                |
| (1962 s)                                               |                                      |                                                        |                                      |                        |
| (1917 s)                                               |                                      |                                                        |                                      |                        |
| 1705 sst                                               | 1715 sst                             | 1703 sst                                               | 1712 sst                             | v(NO)                  |
| 1604 st                                                | 1584 st                              | 1602 st                                                | 1581 st                              | } v(>C=O)<br>+v(>C=N<) |
| 1580 Sch                                               |                                      |                                                        |                                      |                        |
| 1543 st                                                | 1556 m                               | 1545 st                                                | 1552 m                               |                        |
| 1215 m                                                 |                                      | 1208 m                                                 |                                      | ρ(NH <sub>2</sub> )    |
| 1084 m                                                 |                                      | 1080 s-m                                               |                                      | γ(NH <sub>2</sub> )    |

Tab. 22: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von



| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2$<br>$(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ |                                | $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2$<br>$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ |                                | Zuordnung                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| fest/KBr                                                                                              | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                                                              | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                              |
| 3490 s                                                                                                |                                | 3480 ss                                                                                               |                                | v(NH)                        |
| 3340 ss                                                                                               |                                | 3338 ss                                                                                               |                                |                              |
| 3242 s                                                                                                |                                | 3244 ss                                                                                               |                                |                              |
| 1672 sst                                                                                              | 1690 sst                       | 1692 sst                                                                                              | 1689 sst                       | v(NO)                        |
| 1600 m-st                                                                                             | 1572 st                        | 1570 st                                                                                               | 1573 st                        | v( $\geq\text{C}=\text{O}$ ) |
| 1570 m-st                                                                                             |                                | 1540 st                                                                                               | 1545 st                        |                              |
| 1542 st                                                                                               | 1541 st                        |                                                                                                       |                                |                              |
| 1210 m                                                                                                |                                | 1202 m                                                                                                |                                | $\rho(\text{NH}_2)$          |
| 1089 s                                                                                                |                                | 1091 s                                                                                                |                                | $\gamma(\text{NH}_2)$        |

weiteren Banden aufweisen, zeigen die isonitrilsubstituierten Verbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNR)(NO)CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) (Tab. 21) erwartungsgemäß je eine intensive  $\nu(\text{CN})$ -Absorption oberhalb  $2146 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5). Die im Falle des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNMe)(NO)CONH}_2$  im KBr-Festkörperspektrum zusätzlich auftretenden Banden bei 2010, 1962 und  $1917 \text{ cm}^{-1}$  sind vermutlich auf Zersetzung zurückzuführen. Wahrscheinlich bilden sich dabei carbonylhaltige Produkte, wie sie auch

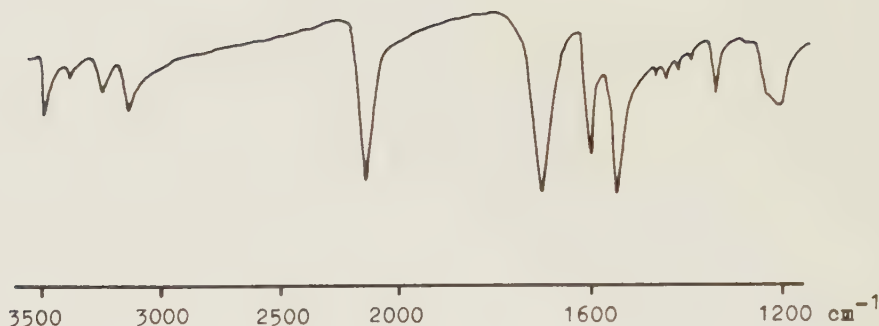


Abb. 5: KBr-Festkörperspektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNEt})(\text{NO})\text{CONH}_2$   
im Bereich von  $3500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$

bei der raschen Zersetzung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{AsPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$   
in Lösung beobachtet werden.

Es sei noch vermerkt, daß in den Festkörperspektren der  
genannten Verbindungen die typischen  $\nu(\text{CH})$ - und  $\nu(\text{CC})$ -  
Valenzschwingungen der Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  
 $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ,  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  und  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  beobachtet werden,  
auf deren Wiedergabe jedoch verzichtet wurde, da sie bereits  
eingehend untersucht sind.

Die IR-Spektren weisen demnach die Verbindungen ein-  
deutig als phosphan- oder arsan- bzw. isonitrilsubstituierte  
Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexe des Mangans  
aus.

13. Diskussion der NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$   
(L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ ) und  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )

Durch ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden die Verbindungen  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNMe}$ ,  $\text{CNEt}$ )  
 und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )  
 eindeutig als Carbamoylkomplexe charakterisiert (Tab. 23).

So beobachtet man bei den einkernigen Derivaten jeweils  
 ein sehr breites Signal zwischen 5-6 ppm rel. TMS, das  
 eine temperaturabhängige chemische Verschiebung zeigt  
 (Tab. 23), die ebenso wie die hohe Linienbreite (30-40 Hz),  
 die durch das Quadrupolmoment des Stickstoffs bedingt ist <sup>56)</sup>,  
 für Carbamoylgruppen typisch ist. Bemerkenswerterweise  
 tritt selbst bei Temperaturen bis  $-50^\circ\text{C}$  keine Aufspaltung  
 des NH-Signals auf, wie sie bei den Komplexen  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}$   
 (CO)(NO)CONH<sub>2</sub> (R = H, Me) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$   
 beobachtet wurde (S. 34). Vermutlich kommt es durch den  
 Phosphan- bzw. Isonitrilliganden in Lösung nicht so leicht  
 zu einer Assoziation zweier Komplexeinheiten.

Lediglich im Falle des phosphanverbrückten  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$   
 (NO)CONH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> findet man bereits bei Raumtempe-  
 ratur zwei breite Signale für die NH-Protonen. Dies ist  
 aber vermutlich nicht auf eine intra- bzw. intermoleku-  
 lare Wechselwirkung zweier CONH<sub>2</sub>-Gruppen zurückzuführen,  
 sondern auf eine bestimmte Konformation des Moleküls,

Tab. 23:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PET}_2\text{Ph}, \text{CNMe}, \text{CNET}$ )  
 und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\text{P}\hat{\text{P}}$  ( $\text{P}\hat{\text{P}} = (\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ). Chemische  
 Verschiebung (6) in ppm rel. TMS, Lsg.  $\text{CDCl}_3$

| Verbindung                                                                                                           | $\text{C}_5\text{H}_5$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Me                       | $\text{CH}_2$                          | $\text{CONH}_2$                                           | Temp.                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$                                         | 4,84(5H)<br>4,87(5H)                               | 7,55(15H)<br>7,58(15H)              | -                        | -                                      | 5,48(2H)<br>5,59(2H)                                      | -10°C<br>-50°C          |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PET}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$                                | 4,82(d,5H)<br>4,84(d,5H)                           | 7,65(d,5H)<br>7,66(d,5H)            | 1,10(m,6H)<br>1,08(m,6H) | 2,14(m,4H)<br>2,14(m,4H)               | 5,84(2H)<br>5,96(2H)                                      | -10°C<br>-50°C          |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNMe})(\text{NO})\text{CONH}_2$                                          | 5,13(s,5H)<br>5,16(s,5H)                           | -                                   | 3,63(s,3H)<br>3,67(s,3H) | -                                      | 5,80(2H)<br>5,94(2H)                                      | -10°C<br>-40°C          |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNET})(\text{NO})\text{CONH}_2$                                          | 5,14(s,5H)<br>5,15(s,5H)                           | -                                   | 1,45(t,3H)<br>1,45(t,3H) | 3,89(q,2H)<br>3,89(q,2H)               | 5,80(2H)<br>5,88(2H)                                      | -10°C<br>-40°C          |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2$<br>( $\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 5,00(10H)<br>5,01(10H)                             | -                                   | 1,59(12H)<br>1,62(12H)   | 1,98(4H)<br>1,98(4H)                   | 5,76(4H)<br>5,83(4H)                                      | -10°C<br>-30°C          |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2$<br>( $\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 4,80/4,68(10H)<br>4,80/4,66(10H)<br>4,90/4,76(10H) | 7,50(20H)<br>7,50(20H)<br>7,49(20H) | -<br>-<br>-              | 2,60(m,4H)<br>2,58(m,4H)<br>2,62(m,4H) | 5,82/5,62(4H)<br>5,92/5,67(4H)<br>6,37/6,02/<br>5,81 (4H) | +20°C<br>-10°C<br>-50°C |

bei der zwei magnetisch nicht äquivalente  $\text{CONH}_2$ -Reste vorliegen. Diese Annahme wird einerseits durch das gleichzeitige Auftreten von zwei Singulett für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen und andererseits durch das Tieftemperatur-Spektrum gestützt, da hier ein drittes Signal für die NH-Protonen beobachtet wird, dessen Tieffeldverschiebung auf eine Wasserstoffbrücke schließen läßt.

Neben den  $\text{CONH}_2$ -Signalen beobachtet man in allen Fällen die typischen Resonanzlinien der Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Pet}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNMe}$  und  $\text{CNet}$ , deren chemische Verschiebungen und Zuordnungen ebenfalls in Tab. 23 wiedergegeben sind.

Im Falle des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{Pet}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$  kann infolge Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern eine Aufspaltung der Resonanzen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen in Dubletts und der Alkylgruppen in Multipletts beobachtet werden (Abb. 6). Analoge Aufspaltungen sind bei den übrigen phosphansubstituierten Komplexen wegen zu großer Linienbreiten nicht feststellbar.

Wegen der großen Zersetzlichkeit von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{AsPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$  konnten von dieser Verbindung keine  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden.

Aus den bereits bei den Carbonyl-nitrosyl-carbamoyl-Komplexen genannten Gründen (S. 37) war die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -Spektren nur beim  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  möglich. Diese zeigen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  beim einkernigen Komplex drei Signalgruppen [ $\delta_{\text{CONH}_2}$ : 225,7 ppm;  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ : 135,6/133,0/129,9/128,1 ppm;  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ : 93,0 ppm rel. TMS bei  $-36^\circ\text{C}$ ], während beim diphos-

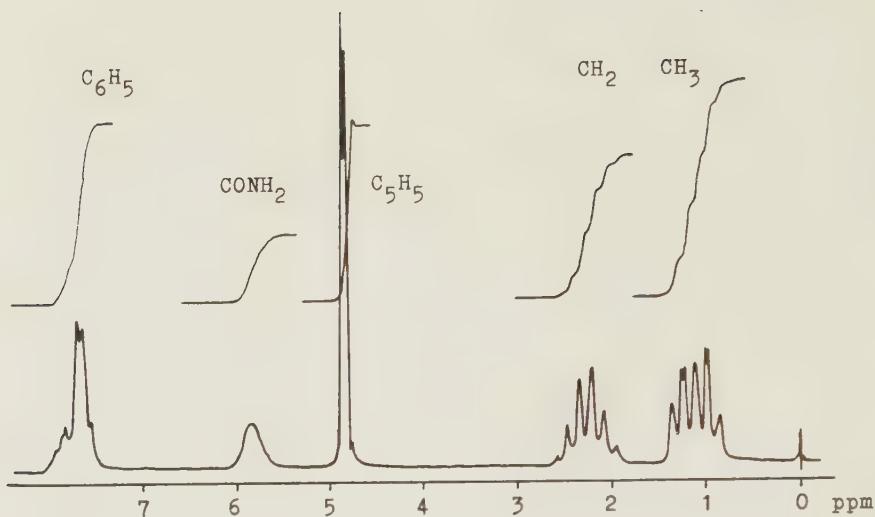


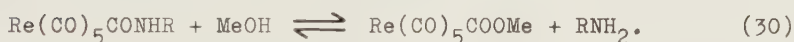
Abb 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(PEt}_2\text{Ph)(NO)CONH}_2$   
bei  $-10^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$

phanverbrückten Derivat vier beobachtet werden [ $\delta_{\text{CONH}_2}$ : 225,7 ppm;  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ : 130,6 ppm;  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ : 92,7 ppm;  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 25,9 ppm rel. TMS bei  $-52^\circ\text{C}$ ].

Im Falle dieser beiden Verbindungen gelingt es eindeutig, die chemischen Verschiebungen der  $\text{CONH}_2$ -Liganden zu bestimmen. Dies erscheint deshalb von Bedeutung, da bisher keine  $^{13}\text{C}$ -Daten solcher Carbamoylkomplexe beschrieben sind. Bei Carbamoylderivaten des Mangans mit der  $\text{CONR}_2$ -Gruppe ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen um ca. 30-40 ppm nach höherem Feld verschoben <sup>57)</sup>.

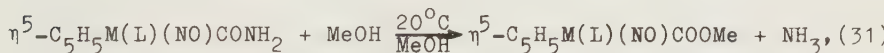
14. Reaktionen der Carbamoylkomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$   
(L = CO, PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, CNEt),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$   
und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  mit Methanol

Carbonyl-carbamoyl-Komplexe mit der CONHR-Gruppe können nach Angelici <sup>28)</sup> reversibel in die entsprechenden Carboalkoxoderivate überführt werden, z.B.:

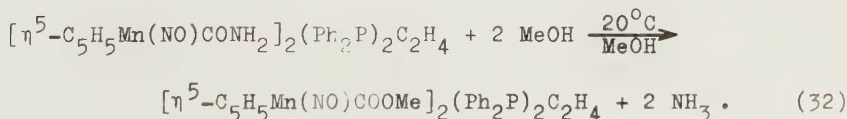


Untersuchungen von Behrens und Mitarbeitern <sup>10)</sup> zufolge reagiert zwar auch  $\text{Re(CO)}_5\text{CONH}_2$  mit Methanol bei Raumtemperatur im Sinne von Gl. 30, jedoch konnte selbst bei 120°C in flüssigem NH<sub>3</sub> keine Rückbildung des Carbamoylkomplexes beobachtet werden.

Es konnte nunmehr gezeigt werden, daß auch die Carbamoylverbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  (L = CO, PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, CNEt),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  in Methanol quantitativ in die entsprechenden COOMe-Derivate überführt werden können:



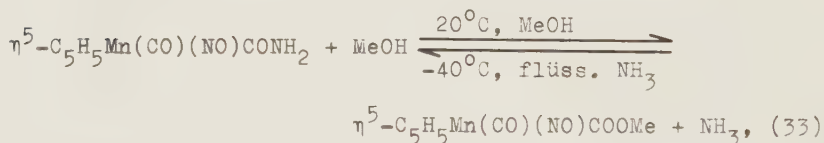
(L = CO, PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, CNEt für M = Mn; L = CO für M = Re)



Während die Carboalkoxokomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{COOMe}$  <sup>29,58)</sup>,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{COOMe}$  <sup>59)</sup> und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{COOMe}$  <sup>30,60)</sup> bereits auf anderen Wegen dargestellt wurden, sind die übrigen Verbindungen in der Literatur bislang nicht beschrieben.

In ihren Farben und in ihrem Löslichkeitsverhalten stimmen die analysenrein anfallenden Komplexe weitgehend mit den entsprechenden Carbamoylderivaten überein, wenn man vom  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PEt}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{COOMe}$  absieht, das als tiefrotes Öl anfällt. Sämtliche Carboalkoxoverbindungen sind deutlich stabiler als die jeweiligen Carbamoylkomplexe.

Am Beispiel der Umsetzung,



wurde weiterhin untersucht, ob in diesem Fall eine reversible Reaktion vorliegt. Überraschenderweise gelingt es tatsächlich, bei  $-40^\circ\text{C}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$ , den Carboalkoxokomplex nahezu quantitativ wieder in die Carbamoylverbindung zu überführen. Somit wurde die Reversibilität dieser Reaktion erstmals auch für Carbamoylverbindungen mit der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe nachgewiesen.

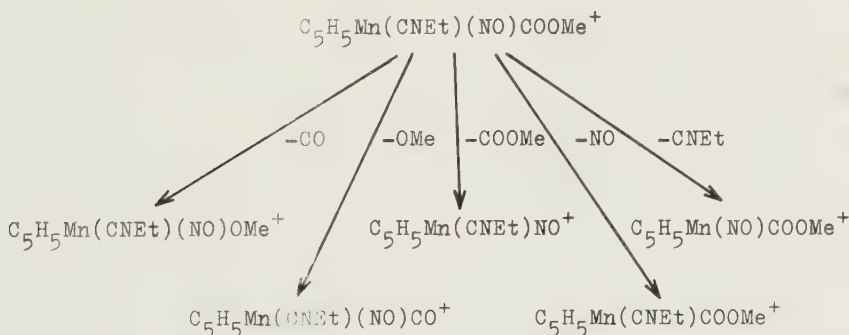
Der Grund dafür, daß die Rückreaktion gemäß Gl. 33 möglich ist, dürfte in der Schwerlöslichkeit von

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  liegen, wodurch das Gleichgewicht vollständig nach links verschoben werden kann.

Die neuen Komplexe werden analytisch, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und, soweit möglich, massenspektroskopisch charakterisiert.

# 15. Diskussion des Massenspektrums von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNet})(\text{NO})\text{COOMe}$

Ausgehend vom intensiv registrierten Molekölion  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNet})(\text{NO})\text{COOMe}^+$  können gemäß,



insgesamt fünf primäre Abbauprozesse beobachtet werden, von denen die Eliminierung der Alkoxogruppe  $\text{-OMe}$  unter Spaltung der  $\text{-CO-OMe}$  Bindung für den vorliegenden Verbindungstyp besonders charakteristisch ist. Sie entspricht dem Verlust der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in der analogen Carbonylverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNet})(\text{NO})\text{CONH}_2$ . Die Abspaltung von

**Tab. 24:** Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)COOMe}$

| m/e  | Ion                                              | rel. Int. |
|------|--------------------------------------------------|-----------|
| 264  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)COOMe}^+$ | 42,6      |
| 236  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)OMe}^+$   | 1,8       |
| 234  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)COOMe}^+$     | 5,0       |
| 233  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)CO}^+$    | 4,4       |
| 209  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}^+$       | 37,0      |
| 206  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)OMe}^+$       | 16,6      |
| 205  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)NO}^+$        | 15,5      |
| 181  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)OMe}^+$         | 3,3       |
| 179  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCOOMe}^+$           | 3,9       |
| 176  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CN)NO}^+$          | 25,4      |
| 175  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNEt}^+$            | 87,3      |
| 151  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnOMe}^+$             | 64,7      |
| 150  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnNO}^+$              | 2,8       |
| 147  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNH}^+$             | 22,6      |
| 146  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$              | 3,3       |
| 141  | $\text{Mn(CNH)COOMe}^+$                          | 34,8      |
| 140  | $\text{Mn(CN)COOMe}^+$                           | 4,4       |
| 121  | $\text{C}_5\text{H}_6\text{Mn}^+$                | 53,6      |
| 120  | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                | 100,0     |
| 111  | $\text{Mn(CN)NO}^+$                              | 39,8      |
| 110  | $\text{MnCNEt}^+$                                | 22,2      |
| 93   | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                | 10,5      |
| 88   | $\text{EtCOOMe}^+$                               | 14,8      |
| 87,5 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNEt}^{2+}$         | 3,3       |

Tab. 24 (Forts.)

| m/e | Ion                                                    | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 86  | $\text{MnOMe}^+$                                       | 3,6       |
| 85  | $\text{MnNO}^+$                                        | 8,9       |
| 83  | $\text{MnCO}^+$                                        | 9,9       |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                       | 3,9       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ | 16,2      |
| 80  | $\text{C}_2\text{HMn}^+$                               | 8,4       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                               | >100      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                          | >100      |

CO aus dem Molekülion kann mit einer Umlagerung erklärt werden, in deren Folge die OMe-Gruppe an das Mangan-Atom gebunden ist. Im übrigen scheint die Spaltung der CO-OMe-Bindung ein bevorzugter Abbauprozess zu sein, was schon daraus geschlossen werden kann, daß das Fragment  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnOMe}^+$  im Vergleich zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCOOMe}^+$  mit erheblich größerer Intensität registriert wird (Tab. 24).

Neben den fünf erwähnten Abbauschritten weist ein Fragment bei  $m/e = 176$  auf einen weiteren denkbaren Primärprozess hin. Wird diesem Ion nämlich die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CN)NO}^+$  zugeordnet, so entspricht dies der Eliminierung von  $\text{EtCOOMe}$  aus  $\text{M}^+$ , was dadurch gestützt wird, daß bei  $m/e = 88$  ein relativ intensives Fragment, entsprechend  $\text{EtCOOMe}^+$ , zu beobachten ist. Im übrigen sind alle charakteristischen Ionen in Tab. 24 zusammengefaßt.

16. Diskussion der IR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$   
 $(\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph, CNet})$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$

Die IR-Spektren der Nitrosyl-carbomethoxo-Komplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph, CNet}$ ) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  zeigen in Lösung jeweils zwei Banden zwischen  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , von denen die kürzerwellige der  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung, die längerwellige der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Estercarbonylgruppe zugeordnet werden kann (Tab. 25). Dabei weisen sämtliche  $\nu(\text{NO})$ -Banden gegenüber den entsprechenden Carbamoylverbindungen eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen auf, was auf das schlechtere  $\sigma$ -Donatorvermögen der COOMe-Gruppe im Vergleich zum  $\text{CONH}_2$ -Rest zurückzuführen ist.

Im Spektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNet)(NO)COOMe}$  tritt darüber hinaus die charakteristische  $\nu(\text{CN})$ -Absorption des Isonitrilliganden auf.

Tab. 25: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph, CNet}$ ) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ . (Lsg.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

| Verbindung                                                                                     | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{NO})$ | $\nu(>\text{C}=\text{O})$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(PEt}_2\text{Ph)(NO)COOMe}$                                | -                | 1716 sst         | 1598 st                   |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNet)(NO)COOMe}$                                          | 2157 sst         | 1732 sst         | 1605 st                   |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ | -                | 1714 sst         | 1598 st                   |

17. Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$   
(L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ , CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Carbomethoxokomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$  (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ , CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  ähneln weitgehend den Spektren der bereits diskutierten analogen Carbamoylverbindungen, wobei nunmehr allerdings anstelle des breiten  $\text{CONH}_2$ -Signals ein scharfes Singulett für die Protonen der COOMe-Gruppe bei ca. 3,5 ppm rel. TMS auftritt (Tab. 26).

Tab. 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$   
 (L =  $\text{PET}_2\text{Ph}$ , CNet) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2$   
 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ . Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm  
 rel. TMS, Lsg.  $\text{CDCl}_3$

| Verbindung                                                                           | $\text{C}_5\text{H}_5$ | Me              | $\text{CH}_2$   | $\text{C}_6\text{H}_5$ | COOMe                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PET}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{COOMe}$ | 4,81<br>(s, 5H)        | 1,12<br>(m, 6H) | 2,15<br>(m, 4H) | 7,69<br>(s, 5H)        | 3,64<br>(s, 3H)       |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNet})(\text{NO})\text{COOMe}$           | 5,06<br>(s, 5H)        | 1,42<br>(t, 3H) | 3,72<br>(q, 2H) | -                      | 3,62<br>(s, 3H)       |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{COOMe}]_2$                    | 4,72/<br>4,59<br>(10H) | -               | 2,45<br>(m, 4H) | 7,48<br>(20H)          | 3,40/<br>3,29<br>(6H) |

Die chemischen Verschiebungen aller anderen Signale bleiben nahezu unverändert (Tab. 23 und 26).

Während im Spektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)COOMe}$  für die  $\text{CH}_2\text{-}$  und  $\text{CH}_3\text{-}$ Protonen des Ethylisonitrilliganden ein Quartett bzw. Triplett beobachtet werden, erscheinen die  $\text{CH}_2\text{-}$  und  $\text{CH}_3\text{-}$ Protonen des  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ -substituierten Komplexes wegen  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen als Multipletts. Wegen zu breiter Resonanzsignale kann allerdings die erwartete Aufspaltung der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ Protonen zu Dubletts nicht festgestellt werden.

Wie schon im Falle des  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  treten auch im Spektrum von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  für die  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$  und  $\text{COOMe-}$ Protonen je zwei Signale auf, die nicht durch eine Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern hervorgerufen werden, sondern vermutlich ebenfalls auf das Vorliegen einer bestimmten Konformation des Moleküls mit nicht äquivalenten  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCOOMe-}$ Gruppen zurückzuführen ist.

### III. Umsetzung kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VI. Nebengruppe mit flüssigem NH<sub>3</sub>

#### 1. Darstellung und Eigenschaften von M(CO)<sub>2</sub>(NO)( $\widehat{P}$ )CONH<sub>2</sub> (M = Mo, W; $\widehat{P}$ = (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und W(CO)<sub>2</sub>(NO)(phen)CONH<sub>2</sub>

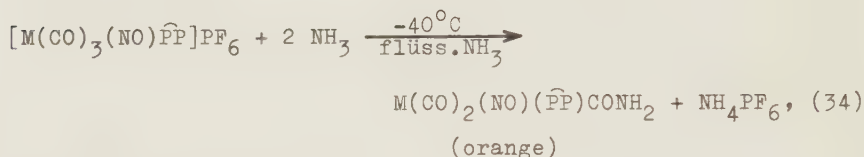
Von den Metallen der VI. Nebengruppe wurden bislang nur die Carbamoylkomplexe des Typs  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CONH}_2$  (L = PPh<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>) beschrieben (siehe Tab. 2).

Nachdem in den letzten Jahren verschiedene neue kationische Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VI. Nebengruppe dargestellt werden konnten (Tab. 27), die aufgrund ihrer hohen  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen einem nucleophilen Angriff zugänglich sein sollten, war es von Interesse, das Reaktionsverhalten dieser Kationkomplexe in flüssigem NH<sub>3</sub> zu untersuchen.

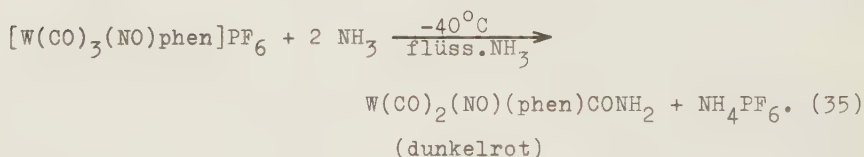
Tab. 27: Mit flüssigem NH<sub>3</sub> umgesetzte Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VI. Nebengruppe und deren  $\nu(\text{CO})$ -Valenzfrequenzen (cm<sup>-1</sup>)

| Komplex                                                                                                                                      | $\nu(\text{CO})$ | Literatur |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|
| [Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> NO]PF <sub>6</sub>                                                        | 2072, 2024       | 61)       |
| [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{NO})_2$ ]PF <sub>6</sub>                                                             | 2116             | 62)       |
| [Mo(CO) <sub>3</sub> (NO) $\widehat{P}$ ]PF <sub>6</sub>                                                                                     | 2111, 2040       | 63)       |
| [W(CO) <sub>3</sub> (NO) $\widehat{P}$ ]PF <sub>6</sub>                                                                                      | 2102, 2025       | 63)       |
| [W(CO) <sub>3</sub> (NO)phen]PF <sub>6</sub>                                                                                                 | 2111, 2033, 1997 | 64)       |
| $\widehat{P}$ = (Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [1,2-Bis(diphenylphosphan)ethan]<br>phen = 1,10-Phenanthrolin |                  |           |

Tatsächlich setzen sich die Komplexe  $[M(CO)_3(NO)\widehat{PP}]PF_6$  ( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ ) und  $[W(CO)_3(NO)phen]PF_6$  mit flüssigem  $NH_3$  bei  $-40^\circ C$  in nahezu quantitativer Ausbeute zu den schwerlöslichen Carbamoylverbindungen  $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})CONH_2$  ( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ ) und  $W(CO)_2(NO)(phen)CONH_2$  um, die vom leichtlöslichen  $NH_4PF_6$  abgetrennt werden können:



( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ )



Die feinkristallinen Komplexe sind in polaren Solvenzien löslich, zersetzen sich aber in Lösung selbst bei tiefen Temperaturen allmählich unter  $CO$ -Entwicklung. Dagegen sind sie im Festzustand unter Kühlung beständig.

Die neuen Carbamoylverbindungen  $W(CO)_2(NO)(\widehat{PP})CONH_2$  und  $W(CO)_2(NO)(phen)CONH_2$  können formal als isoelektro-nisch mit den von Behrens et. al.<sup>10)</sup> beschriebenen Komplexen  $Re(CO)_3(PR_3)_2CONH_2$  ( $PR_3 = PPh_3, PEt_3$ ) und  $Re(CO)_3(bipy)CONH_2$  betrachtet werden.

Die neuen Komplexe werden analytisch, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Im Gegensatz zu den kationischen Komplexen  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{P}\ddot{\text{P}}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{phen}]\text{PF}_6$  können bei den Reaktionen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$  und  $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  keine Carbamoylderivate isoliert werden, vielmehr entstehen hierbei nicht näher identifizierte, CO-freie Produkte.

## 2. Diskussion der IR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{CONH}_2$

( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{P}\ddot{\text{P}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$

Die kurzwelligen IR-Spektren der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$  zeigen je zwei intensitätsstarke  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ( $\text{C}_s$ :  $\text{A}' + \text{A}''$ ) bei ca. 2000 und 1940-1910  $\text{cm}^{-1}$ , sowie eine starke  $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1640-1620  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 28). Daneben treten im Bereich zwischen 1571-1520  $\text{cm}^{-1}$  mit vergleichsweise geringer Intensität jeweils zwei Banden der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe auf, deren Zuordnung bereits bei den vorher beschriebenen Carbamoylkomplexen des Mangans und Rheniums diskutiert wurde.

Die KBr-Festkörperspektren weisen wiederum die für Carbamoylverbindungen typischen drei Gruppen von Absorptionen auf, deren Zuordnung aus Tab. 28 ersichtlich ist. Des weiteren beobachtet man in den Festkörperspek-

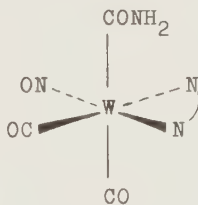
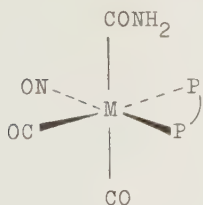
Tab. 28: Charakteristische Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  
 $\text{P}\ddot{\text{P}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$

| $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{CONH}_2$ |                                | $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{CONH}_2$ |                                | $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$ |                                | Zuordnung                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| fest/KBr                                                                  | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                                 | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr                                                     | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                                         |
| 3470 s                                                                    |                                | 3480 s                                                                   |                                | 3476 s                                                       |                                | - $\nu(\text{NH})$                                                                      |
| 3320 s                                                                    |                                | 3330 s                                                                   |                                | 3340 s                                                       |                                |                                                                                         |
| 3250 ss                                                                   |                                | 3230 ss                                                                  |                                | 3250 ss                                                      |                                |                                                                                         |
| 2002 sst                                                                  | 2006 sst                       | 1992 sst                                                                 | 2000 sst                       | 1990 sst                                                     | 1998 st                        | - $\nu(\text{CO})$                                                                      |
| 1945 Sch                                                                  |                                |                                                                          |                                |                                                              |                                |                                                                                         |
| 1934 Sch                                                                  | 1939 sst                       | 1910 sst                                                                 | 1922 sst                       | 1890 sst                                                     | 1910 st                        |                                                                                         |
| 1920 sst                                                                  |                                |                                                                          |                                |                                                              |                                | - $\nu(\text{NO})$                                                                      |
| 1640 sst                                                                  | 1640 sst                       | 1624 sst                                                                 | 1630 sst                       | 1616 sst                                                     | 1620 m                         |                                                                                         |
| 1615 Sch                                                                  |                                |                                                                          |                                |                                                              |                                |                                                                                         |
| 1560 m                                                                    | 1571 m                         | 1564 m                                                                   | 1570 m                         | 1564 m                                                       | 1571 s                         | $\nu(>\text{C}=\text{O})$<br>- $+ \nu(>\text{C}=\text{N} <)$<br>$+ \delta(\text{NH}_2)$ |
| 1517 m                                                                    | 1525 m                         | 1518 m                                                                   | 1520 m                         | 1526 m                                                       | 1530 ss                        |                                                                                         |
| 1508 Sch                                                                  |                                |                                                                          |                                | 1514 m                                                       |                                |                                                                                         |
| 1480 m                                                                    |                                | 1483 m                                                                   |                                | 1428 m                                                       |                                | $\rho(\text{NH}_2)$<br>$\gamma(\text{NH}_2)$                                            |
| 1431 m                                                                    |                                | 1434 m                                                                   |                                |                                                              |                                |                                                                                         |
| 1185 s-m                                                                  |                                | 1189 s-m                                                                 |                                | 1210 s-m                                                     |                                |                                                                                         |
| 1095 s-m                                                                  |                                | 1097 s-m                                                                 |                                |                                                              |                                |                                                                                         |

treten die Banden der CO- und NO-Liganden, die im Falle von  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  allerdings teilweise aufgespalten sind.

Zwischen  $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  treten die charakteristischen  $\nu(\text{CC})$ -Schwingungen der  $\widehat{\text{PP}}$ - und phen-Liganden auf.

Aus den IR-Spektren kann damit eindeutig geschlossen werden, daß die beiden CO-Liganden in cis-Position zueinander stehen. Da nach Untersuchungen von Connelly und Mitarbeitern <sup>64)</sup> in den bei der Reaktion eingesetzten Kationkomplexen die drei CO-Gruppen stets meridional angeordnet sind, kann den entstandenen Carbamoylverbindungen, unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion keine Umlagerung stattfand, eindeutig die folgende Struktur zugeordnet werden:



(M = Mo, W;

( $\widehat{\text{NN}}$  = phen)

$\widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ )

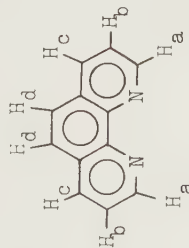
### 3. Diskussion der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$ (M = Mo, W; $\widehat{\text{PP}}$ = $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  (M = Mo, W;  $\widehat{\text{PP}}$  =  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) zeigen erwartungsgemäß drei Signale, die den  $\text{C}_6\text{H}_5$ -,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CONH}_2$ -Protonen entsprechen (Tab. 29). Die breiten Resonanzsignale der  $\text{CONH}_2$ -Gruppen liegen bei etwa 5,1-5,2 ppm rel. TMS und zeigen eine temperaturabhängige chemische Verschiebung, wie sie bereits bei den vorher diskutierten Carbamoylkomplexen des Mangans und Rheniums auftrat. So beobachtet man beim  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  bei Temperaturen unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung des breiten Signals in ein Dublett. Im Gegensatz zu den Carbamoylkomplexen des Mangans handelt es sich hierbei vermutlich nicht um einen Assoziationseffekt, sondern um die behinderte Rotation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe um die CN-Achse. Dies erscheint deshalb plausibel, da das Signal im Spektrum bei  $10^\circ\text{C}$  als gemitteltes Signal des Dubletts bei  $-20^\circ\text{C}$  erscheint (Tab. 29).

Das Spektrum von  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$  zeigt bei ca. 5,4 ppm rel. TMS ebenfalls das breite Resonanzsignal der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe. Sämtliche anderen Signale (9,44 m, 8,60 m, 7,98 s, 7,84 m) sind dem koordinierten phen-Liganden zuzuordnen. Die Integration ergibt für alle Protonen das theoretische Verhältnis (Tab. 29).

Tab. 29:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\widehat{\text{P}}\text{P} = (\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$ . Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel.  $\text{TMS}$ , Lsg.  $\text{CDCl}_3$

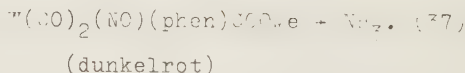
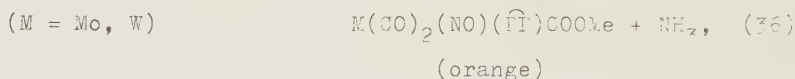
| Verbindung                                                                   | $\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. phen                                                                                       | $\text{CH}_2$ | $\text{CONH}_2$   | Temperatur |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|------------|
| $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{CONH}_2$ | 7,48<br>(20H)                                                                                                          | 2,50<br>(4H)  | 5,08<br>(2H)      | +10°C      |
| $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{CONH}_2$  | 7,50<br>(20H)                                                                                                          | 2,70<br>(4H)  | 5,00/5,16<br>(2H) | -20°C      |
|                                                                              | 7,59<br>(20H)                                                                                                          | 2,60<br>(4H)  | 5,18<br>(2H)      | -20°C      |
|                                                                              | 7,62<br>(20H)                                                                                                          | 2,70<br>(4H)  | 5,25<br>(2H)      | -60°C      |
| $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$                 | 9,44( $\text{H}_a$ ) 8,60( $\text{H}_c$ ) 7,98( $\text{H}_d$ ) 7,84( $\text{H}_b$ )<br>(m, 2H) (m, 2H) (s, 2H) (m, 2H) | -             | 5,36<br>(2H)      | -10°C      |
|                                                                              | 9,42( $\text{H}_a$ ) 8,61( $\text{H}_c$ ) 8,00( $\text{H}_d$ ) 7,86( $\text{H}_b$ )<br>(m, 2H) (m, 2H) (s, 2H) (m, 2H) | -             | 5,47<br>(2H)      | -40°C      |



#### 4. Darstellung und Eigenschaften der Carbomethoxokomplexe

$\underline{M}(\underline{CO})_2(\underline{NO})(\underline{PP})\underline{COOMe}$  ( $\underline{M} = \underline{Mo}, \underline{W}$ ;  $\underline{PP} = (\underline{Ph}_2\underline{P})_2\underline{C}_2\underline{H}_4$ ) und  
 $\underline{W}(\underline{CO})_2(\underline{NO})(\underline{phen})\underline{COOMe}$

Wie die Carbamoylkomplexe des Mangans reagieren auch die neuen Nitrosyl-carbamoyl-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs mit Methanol unter Bildung der Carbomethoxoderivate:



Die drei Komplexe sind in polaren organischen Solventen löslich und sowohl in Lösung als auch im Festzustand beständig.

Die neuen Verbindungen werden analytisch,  $^1H$ -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

# 5. Diskussion der IR-Spektren von $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$

( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ ) und  $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$

Die IR-Spektren der Komplexe  $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$  ( $M = Mo, W$ ) und  $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$  weisen in Lösung ( $CH_2Cl_2$ ) wie im Festzustand jeweils vier intensive Banden im Bereich zwischen  $2010-1500\text{ cm}^{-1}$  auf (Tab. 30).

Die beiden endständigen CO-Liganden zeigen wiederum zwei Absorptionen ( $A' + A''$ ) und sind somit cis-ständig angeordnet. Die beiden längerwelligen Banden entsprechen den  $\nu(NO)$ - und Ester- $\nu(>C=O)$ -Valenzschwingungen.

Aufgrund der IR-Spektren kann eine räumliche Anordnung der Liganden im Sinne der bei den entsprechenden Carbamoylverbindungen beschriebenen Geometrie angenommen werden.

Tab. 30: Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von

$M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$  ( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ ) und  $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$

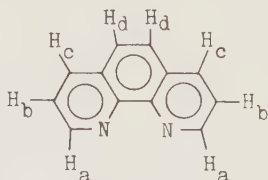
| $Mo(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$ | $\nu(CO)$          | $\nu(NO)$ | $\nu(>C=O)$ |
|-----------------------------------|--------------------|-----------|-------------|
| Lsg./ $CH_2Cl_2$                  | 2010 sst, 1942 sst | 1652 sst  | 1595 st     |
| fest/KBr                          | 2003 sst, 1930 sst | 1640 sst  | 1596 st     |
| $W(CO)_2(NO)(\widehat{PP})COOMe$  |                    |           |             |
| Lsg./ $CH_2Cl_2$                  | 2000 sst, 1922 sst | 1644 sst  | 1595 st     |
| fest/KBr                          | 1994 sst, 1910 sst | 1635 sst  | 1596 st     |
| $W(CO)_2(NO)(phen)COOMe$          |                    |           |             |
| Lsg./ $CH_2Cl_2$                  | 1991 sst, 1904 sst | 1630 sst  | 1600 st     |
| fest/KBr                          | 1980 sst, 1879 sst | 1624 sst  | 1602 st     |

6. Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$   
 $(\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4)$  und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$  zeigen in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur neben dem scharfen Singulett der  $\text{COOMe}$ -Gruppe die erwarteten Signale der koordinierten  $\widehat{\text{PP}}$ - bzw. phen-Liganden. Ihre Zuordnung ist aus Tab. 31 ersichtlich.

Tab. 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$ . Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel. TMS, Lsg  $\text{CDCl}_3$

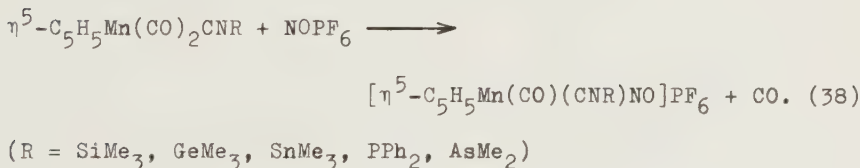
| Verbindung                                                           | $\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. phen                                                                                               | $\text{CH}_2$   | $\text{COOMe}$  |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$ | 7,70<br>(20H)                                                                                                                  | 2,88<br>(m, 4H) | 2,85<br>(s, 3H) |
| $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{COOMe}$  | 7,60<br>(20H)                                                                                                                  | 2,88<br>(m, 4H) | 2,75<br>(s, 3H) |
| $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$          | 9,36( $\text{H}_a$ ), 8,53( $\text{H}_c$ )<br>(m, 2H) (m, 2H)<br>7,93( $\text{H}_d$ ), 7,83( $\text{H}_b$ )<br>(s, 2H) (m, 2H) | -               | 3,07<br>(s, 3H) |



B. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER ISONITRIL-  
KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS

I. Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde über die Darstellung der Isonitril-nitrosyl-carbamoyl-Verbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CNR})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) berichtet, in denen neben einer NO- und einer  $\text{CONH}_2$ -Gruppe auch ein Isonitrilligand am Mangan koordiniert ist. Solche Synthesen sollten nun auch auf Komplexe mit anderen Isonitrilliganden ausgedehnt werden. In Anlehnung an die Darstellung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNR})\text{NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) sollte daher eine Reihe weiterer, bisher noch nicht beschriebener, Isonitrilkomplexe des Typs  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  mit  $\text{NOPF}_6$  zur Reaktion gebracht werden, um auf diese Weise zu den entsprechenden, mit flüssigem  $\text{NH}_3$  umzusetzenden Kationen zu gelangen:



Dabei zeigte sich, daß solche Reaktionen nur im Falle der Methyl- bzw. Ethylisonitrilderivate zu den erwarteten kationischen Verbindungen führen, in allen anderen Fällen

dagegen auch bei Variation der Versuchsbedingungen stets nur uneinheitliche Reaktionsprodukte entstehen.

Da in der Literatur bisher nur wenige Isonitrilkomplexe des Typs  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$  beschrieben sind <sup>65)</sup>, soll im folgenden über Darstellung und Eigenschaften neuer Isonitrilderivate berichtet werden.

## II. Darstellung und Eigenschaften von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$ (R = SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>, AsMe<sub>2</sub>), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{CNAsMe}_2$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (M = Mn, Re))

Die Darstellung der bisher bekannten Cyclopentadienyl-isonitril-Komplexe des Mangans  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  <sup>66,67)</sup> ( $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$  = Cyclohexylisonitril) bzw.  $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{CNMe}$  <sup>68)</sup> erfolgte auf photochemischem Wege aus  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3$  und dem betreffenden Isonitril bzw. durch Alkylierung von  $\text{K}[\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{CN}]$  mit Methyljodid.

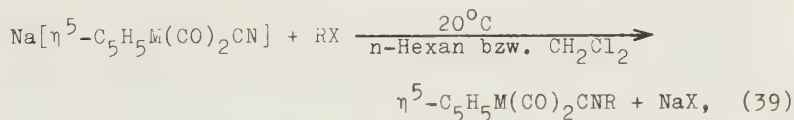
Für die Umsetzungen von Cyanocarbonylmetallaten zu den entsprechenden Isonitrilkomplexen haben sich sowohl die Alkylierung mit Trialkyloxoniumsalzen <sup>25,69,70)</sup>, als auch die Reaktionen mit RCl (R = SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>) <sup>71-73)</sup> als präparativ günstige Methode erwiesen.

So konnten in den letzten Jahren King <sup>71)</sup> sowie Behrens und Mitarbeiter <sup>70,72,73)</sup> zeigen, daß auf diese Weise die Isonitrilkomplexe  $\text{M(CO)}_5\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W) <sup>71)</sup>,  $(\text{olen})\text{Fe(CO)}_2\text{CNR}$  (olen = Butadien, substituierte Buta-

diene, Cyclohexadien, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen) <sup>70,72,73</sup>) und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CNR}$  <sup>73</sup>) leicht zugänglich sind.

Diese Methode hat den Vorteil, daß man mit ihr auch Metallkomplexe von Isonitrilen darstellen kann, die entweder sehr instabil, oder überhaupt nicht existent sind.

Auch die Umsetzungen der Cyanocarbonylmetallate  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit den Halogenverbindungen  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{GeMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  und  $\text{AsMe}_2\text{Br}$  führen gemäß,



( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$  für  $\text{M} = \text{Mn}$ ;  
 $\text{R} = \text{AsMe}_2$  für  $\text{M} = \text{Re}$ )

in guten Ausbeuten zu den Isonitrilderivaten

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ )  
 und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ .

Die Verbindungen fallen dabei nach dem Abziehen des Solvens als analysenreine, gelbe Festsubstanzen an, lediglich das  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPh}_2$  wird bei Raumtemperatur als orangefarbenes Öl erhalten. Sämtliche Komplexe sind in unpolaren organischen Solvenzien gut löslich und lange Zeit unzersetzt beständig.

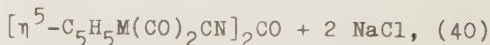
Bei diesen neuen Isonitril-Komplexen sind zum Teil auch solche Isonitrile am Metall koordiniert, die im freien Zustand unter normalen Bedingungen nicht existenzfähig sind. Hier sei besonders auf die Verbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) hingewiesen. Diese sind deshalb von Interesse, weil im Falle des Phosphanisonitrils lediglich das  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CNPPH}_2$  <sup>73)</sup> beschrieben ist, und im Falle des Arsanisonitrils weder das freie Isonitril selbst, noch ein entsprechender Metallkomplex bekannt sind.

Nachdem es gelungen war, durch Umsetzung von  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) mit den Monohalogenverbindungen  $\text{RX}$  ( $\text{RX} = \text{SiMe}_3\text{Cl, GeMe}_3\text{Cl, SnMe}_3\text{Cl, PPh}_2\text{Cl, AsMe}_2\text{Br}$ ) instabile Isonitrile am  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$ -Rest zu stabilisieren, lag es nahe zu untersuchen, ob mit den reaktiven Dihalogenverbindungen  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CSCl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$  die Synthese von CO-, CS- bzw. SO-verbrückten Komplexen möglich ist.

Während bei der Einwirkung von  $\text{SOCl}_2$  auf die Cyano-carbonylmetallate  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) keine Reaktion eintritt und bei der Umsetzung mit  $\text{CSCl}_2$  nicht identifizierbare Substanzgemische entstehen, bilden sich beim Einleiten von Phosgen in eine Suspension der Cyanosalze gemäß,



( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ )



innerhalb weniger Stunden die zweikernigen Komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ , in denen das im freien Zustand nicht existente Carbonyldiisocyan als Brücke zwischen zwei  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$ -Resten fungiert.

Die orangebraune Mangan- und die gelbe Rhenium-Verbindung sind in polaren und den meisten unpolaren Solvenzien mit Ausnahme von Hexan u.ä. gut löslich. Im festen Zustand sind sie unzersetzt haltbar.

Sämtliche neuen Komplexe werden analytisch, massen-, IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

1. Diskussion der Massenspektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$   
(R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ) und  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAAsMe}_2$

Abgesehen von ligandenspezifischen Abbauprozessen ist das Fragmentierungsverhalten der Mangankomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ) dadurch gekennzeichnet, daß gemäß,

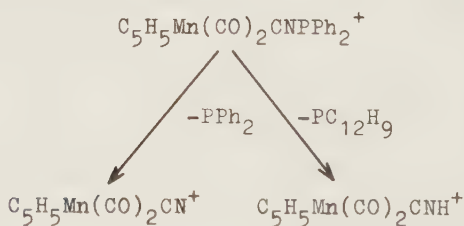


die beiden CO-Moleküle gemeinsam aus dem jeweiligen Molekülion abgespalten werden und diesem Primärschritt die Eliminierung der Isonitrilliganden zum sehr intensiven  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  folgt. Die hierbei teilweise auftretenden

metastabilen Übergänge sind in Tab. 32-36 aufgeführt.

Die Abspaltung von Methyl-Radikalen unmittelbar aus dem Molekölion wird zwar im Falle der  $\text{SiMe}_3$ - und  $\text{GeMe}_3$ -Derivate beobachtet, ist aber bezüglich der Intensität der Fragmente  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_2^+$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_x^+$  ( $x = 2, 1$ ) von untergeordneter Bedeutung (Tab. 32 und 33). Erfahrungsgemäß setzt die Fragmentierung des komplex gebundenen Isonitrilliganden bevorzugt an CO-freien Ionen ein, was durch die Bruchstücke  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSiMe}_x^+$  ( $x = 2, 1, 0$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNGeMe}_x^+$  ( $x = 2, 1$ ) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNAsMe}_x^+$  ( $x = 1, 0$ ) zum Ausdruck kommt (Tab. 32, 33, 36). Durch gleichzeitige  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Eliminierung können zusätzlich die Fragmente  $\text{MnCNSiMe}_x^+$  ( $x = 3, 1, 0$ ),  $\text{MnCNGeMe}_x^+$  ( $x = 3-0$ ) und  $\text{MnCNAsMe}_x^+$  ( $x = 2, 1$ ) beobachtet werden.

Auch im Massenspektrum von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPh}_2$  wird in geringem Maße eine Fragmentierung des komplex gebundenen Isonitrilliganden  $\text{CNPh}_2$  registriert, die im Sinne von

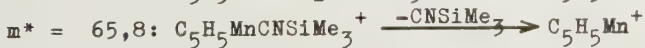
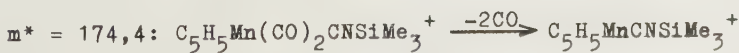


bereits am Molekölion einsetzt (Tab. 35). Im übrigen ist das Massenspektrum von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPh}_2$  vor allem durch Abbauprozesse am freien  $\text{PPh}_2$  geprägt, wobei insbesondere die nach Spaltung der CN-P-Bindung gebildeten Ionen  $\text{PPh}_2^+$ ,  $\text{PC}_{12}\text{H}_8^+$ ,  $\text{PPh}^+$  und  $\text{PC}_6\text{H}_4^+$  mit hoher Intensität auftreten.

Tab. 32: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNSiMe}_3$ . (m/e-Werte bezogen  
auf  $^{28}\text{Si}$ )

| m/e | Ion                                                                      | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 275 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNSiMe}_3^+$                   | 14,8      |
| 260 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNSiMe}_2^+$                   | 0,7       |
| 219 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSiMe}_3^+$                                | 100,0     |
| 204 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSiMe}_2^+$                                | 1,1       |
| 189 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSiMe}^+$                                  | 0,7       |
| 174 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSi}^+$                                    | 0,3       |
| 154 | $\text{MnCNSiMe}_3^+$                                                    | 1,1       |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$ oder $\text{Si}_2\text{Me}_6^+$      | 5,2       |
| 124 | $\text{MnCNSiMe}^+$                                                      | 1,2       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                                        | 86,4      |
| 109 | $\text{MnCNSi}^+$                                                        | 1,1       |
| 94  | $\text{C}_3\text{H}_3\text{Mn}^+$                                        | 2,0       |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}^+$ | 8,0       |
| 84  | $\text{CNSiMe}_2^+$                                                      | 7,3       |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                                         | 3,8       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$                   | 22,4      |
| 73  | $\text{SiMe}_3^+$                                                        | >100      |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                                 | 3,0       |
| 58  | $\text{SiMe}_2^+$                                                        | 3,7       |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                            | >100      |
| 43  | $\text{SiMe}^+$                                                          | 27,6      |

metastabile Übergänge:

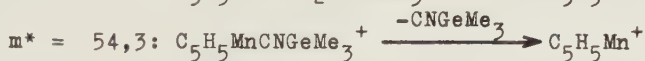
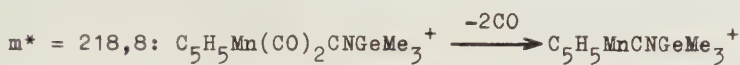


Tab. 33: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNGeMe}_3$ . (m/e-Werte bezogen auf  $^{74}\text{Ge}$ )

| m/e | Ion                                                    | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 321 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNGeMe}_3^+$ | 28,1      |
| 306 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNGeMe}_2^+$ | 0,6       |
| 291 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNGeMe}^+$   | 0,3       |
| 265 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNGeMe}_3^+$              | 100,0     |
| 250 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNGeMe}_2^+$              | 1,6       |
| 235 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNGeMe}^+$                | 3,4       |
| 200 | $\text{MnCNGeMe}_3^+$                                  | 1,2       |
| 185 | $\text{MnCNGeMe}_2^+$                                  | 1,2       |
| 170 | $\text{MnCNGeMe}^+$                                    | 1,0       |
| 155 | $\text{MnCNGe}^+$                                      | 1,2       |
| 147 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNH}^+$                   | 1,4       |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$                    | 1,2       |
| 139 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ge}^+$                      | 11,5      |
| 130 | $\text{CNGeMe}_2^+$                                    | 2,9       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                      | 28,1      |
| 119 | $\text{GeMe}_3^+$                                      | >100      |
| 115 | $\text{CNGeMe}^+$                                      | 1,4       |
| 104 | $\text{GeMe}_2^+$                                      | 14,1      |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                      | 5,6       |
| 89  | $\text{GeMe}^+$                                        | 37,5      |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ | 10,9      |
| 74  | $\text{Ge}^+$                                          | 1,9       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                               | 5,0       |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                          | 56,3      |

Tab. 33 (Forts.):

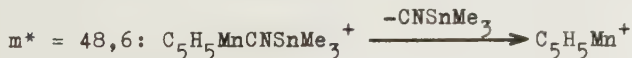
metastabile Übergänge:



Tab. 34: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$ . (m/e-Werte bezogen auf  $^{120}\text{Sn}$ )

| m/e | Ion                                                           | rel. Int. |
|-----|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 367 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3^+$ | 6         |
| 330 | $\text{Sn}_2\text{Me}_6^+$                                    | 6         |
| 311 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSnMe}_3^+$                     | 20        |
| 300 | $\text{Sn}_2\text{Me}_4^+$                                    | 2         |
| 296 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSnMe}_2^+$                     | 4         |
| 281 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSnMe}^+$                       | 4         |
| 270 | $\text{Sn}_2\text{Me}_2^+$                                    | 1         |
| 266 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNSn}^+$                         | 3         |
| 185 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}^+$                             | 21        |
| 165 | $\text{SnMe}_3^+$                                             | 100       |
| 150 | $\text{SnMe}_2^+$                                             | 24        |
| 135 | $\text{SnMe}^+$                                               | 46        |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$ oder $\text{Sn}^+$          | 24        |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                 | >100      |

metastabiler Übergang:



Tab. 35: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNPPPh}_2$ .

| m/e | Ion                                                    | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 387 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNPPPh}_2^+$ | 6,9       |
| 331 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNPPPh}_2^+$              | 38,2      |
| 211 | $\text{CNPPPh}_2^+$                                    | 3,5       |
| 203 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNH}^+$      | 0,7       |
| 202 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CN}^+$       | 0,8       |
| 185 | $\text{PPh}_2^+$                                       | 100,0     |
| 184 | $\text{PC}_{12}\text{H}_9^+$                           | 1,0       |
| 183 | $\text{PC}_{12}\text{H}_8^+$                           | 62,6      |
| 147 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNH}^+$                   | 1,3       |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$                    | 2,1       |
| 133 | $\text{CNPC}_6\text{H}_4^+$                            | 3,0       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                      | 13,0      |
| 108 | $\text{PPh}^+$                                         | 15,3      |
| 107 | $\text{PC}_6\text{H}_4^+$                              | 13,0      |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                      | 1,3       |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                       | 0,9       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ | 6,1       |
| 77  | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                               | 4,5       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                               | 4,5       |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                          | 36,6      |

metastabiler Übergang:



Tab. 36: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNAsMe}_2$ .

| m/e | Ion                                                    | rel. Int. |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 307 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNAsMe}_2^+$ | 28,4      |
| 251 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNAsMe}_2^+$              | 100,0     |
| 236 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNAsMe}^+$                | 41,3      |
| 221 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNAs}^+$                  | 2,6       |
| 210 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsMe}^+$                  | 11,0      |
| 195 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAs}^+$                    | 9,7       |
| 186 | $\text{MnCNAsMe}_2^+$                                  | 2,2       |
| 171 | $\text{MnCNAsMe}^+$                                    | 3,2       |
| 170 | $\text{MnCNAsCH}_2^+$                                  | 10,3      |
| 147 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCNH}^+$                   | 40,0      |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$                    | 10,3      |
| 131 | $\text{CNAsMe}_2^+$                                    | 5,8       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                      | >100      |
| 116 | $\text{CNAsMe}^+$                                      | 5,8       |
| 115 | $\text{CNAsCH}_2^+$                                    | 2,6       |
| 105 | $\text{AsMe}_2^+$                                      | 41,2      |
| 103 | $\text{AsC}_2\text{H}_4^+$                             | 46,4      |
| 101 | $\text{AsCN}^+$                                        | 11,0      |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                      | 12,9      |
| 90  | $\text{AsMe}^+$                                        | 27,8      |
| 89  | $\text{AsCH}_2^+$                                      | 57,3      |
| 81  | $\text{MnCN}^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mn}^+$ | 52,2      |
| 75  | $\text{As}^+$                                          | 7,2       |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                               | 16,1      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                          | >100      |

Tab. 36 (Forts.):

metastabile Übergänge:



Das charakteristische Fragmentierungsverhalten des Rhenium-Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  (Tab. 37) wird durch die bekanntermaßen erhöhte Stabilität der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung bestimmt <sup>74)</sup>, was insbesondere durch Vergleich mit dem Spektrum der analogen Mangan-Verbindung deutlich wird (Tab. 36-38).

Tab. 37: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ . (m/e-Werte bezogen auf  $^{187}\text{Re}$ )

| m/e | Ion                                                           | rel. Int. |
|-----|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 439 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2^+$ | 100,0     |
| 424 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}^+$   | 12,3      |
| 411 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{CNAsMe}_2^+$   | 26,2      |
| 396 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{CNAsMe}^+$     | 8,0       |
| 383 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCNAsMe}_2^+$                     | 2,3       |
| 381 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})\text{CNAs}^+$       | 2,0       |
| 368 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCNAsMe}^+$                       | 13,8      |
| 367 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCNAsCH}_2^+$                     | 52,5      |
| 353 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCNAs}^+$                         | 16,2      |
| 340 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{ReAs}^+$                           | 93,8      |

Tab. 37 (Forts.):

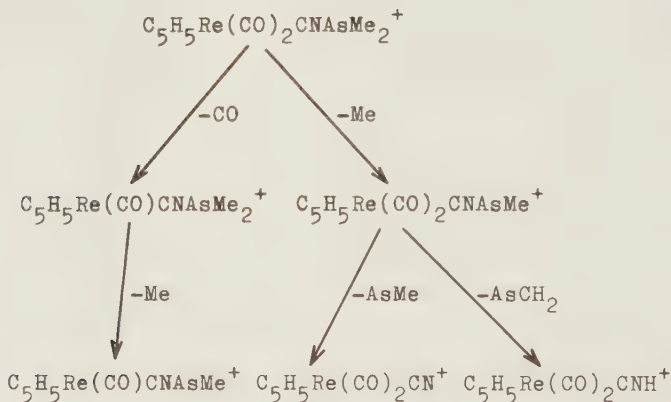
| m/e | Ion                        | rel. Int. |
|-----|----------------------------|-----------|
| 335 | $C_5H_5Re(CO)_2CNH^+$      | 7,7       |
| 334 | $C_5H_5Re(CO)_2CN^+$       | 8,3       |
| 327 | $C_5H_5ReAs^+$             | 9,6       |
| 326 | $C_5H_4ReAs^+$             | 11,7      |
| 307 | $C_5H_5Re(CO)CNH^+$        | 7,4       |
| 306 | $C_5H_5Re(CO)CN^+$         | 8,3       |
| 288 | $ReCNAs^+$                 | 4,0       |
| 279 | $C_5H_5ReCNH^+$            | 8,0       |
| 278 | $C_5H_5ReCN^+$             | 27,7      |
| 265 | $C_6H_6Re^+$               | 2,5       |
| 252 | $C_5H_5Re^+$               | 15,7      |
| 251 | $C_5H_4Re^+$               | 21,2      |
| 238 | $C_4H_3Re^+$               | 1,8       |
| 225 | $C_3H_2Re^+$               | 27,1      |
| 213 | $ReCN^+$ oder $C_2H_2Re^+$ | 1,5       |
| 212 | $C_2HRe^+$                 | 2,8       |
| 200 | $CHRe^+$                   | 4,9       |
| 187 | $Re^+$                     | 4,9       |
| 105 | $AsMe_2^+$                 | 35,4      |
| 103 | $AsC_2H_4^+$               | 44,7      |
| 101 | $AsCN^+$                   | 10,8      |
| 90  | $AsMe^+$                   | 21,6      |
| 89  | $AsCH_2^+$                 | 35,4      |
| 75  | $As^+$                     | 6,5       |
| 65  | $C_5H_5^+$                 | 1,9       |

Tab. 37 (Forts.):

metastabile Übergänge:



Nicht nur die herausragende Intensität des Molekülions (Basissignal), sondern auch die gemäß



entstehenden CO-haltigen Fragmente bestätigen die Stabilität der Re-CO-Bindung in eindrucksvoller Weise, vor allen Dingen unter dem Gesichtspunkt, daß entsprechende Ionen in der analogen Mangan-Verbindung nicht registriert werden.

Tab. 38: Vergleich der Intensitäten charakteristischer Fragmente in den Massenspektren von  $C_5H_5Mn(CO)_2CNAsMe_2$  und  $C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2$ .

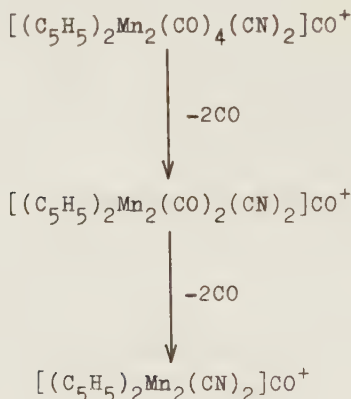
| Re-Fragment                | rel. Int. | Mn-Fragment                | rel. Int. |
|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| $C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe_2^+$ | 100,0     | $C_5H_5Mn(CO)_2CNAsMe_2^+$ | 28,4      |
| $C_5H_5Re(CO)_2CNAsMe^+$   | 12,3      | -                          |           |
| $C_5H_5Re(CO)CNAsMe_2^+$   | 26,2      | -                          |           |
| $C_5H_5Re(CO)CNAsMe^+$     | 8,0       | -                          |           |
| $C_5H_5ReCNAsMe_2^+$       | 2,3       | $C_5H_5MnCNAsMe_2^+$       | 100,0     |
| $C_5H_5Re(CO)_2CNH^+$      | 7,7       | -                          |           |
| $C_5H_5Re(CO)_2CN^+$       | 8,3       | -                          |           |

Abschließend sei noch ein interessanter Abbauprozess erwähnt, der ausgehend von  $C_5H_5ReCNAsCH_2^+$  unter HCN-Abspaltung und gleichzeitiger Ringerweiterung zu  $C_6H_6ReAs^+$  führt, was im übrigen durch einen metastabilen Übergang bei  $m^* = 315,0$  belegt werden kann.

## 2. Diskussion des Massenspektrums von $[\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CN]_2CO$

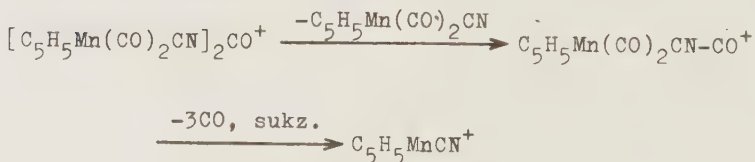
Der CO-verbrückte Mangan-Komplex  $[\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2CN]_2CO$  kann durch das Auftreten des Molekülions massenspektroskopisch eindeutig identifiziert werden (Tab. 39). Obwohl die Fragment-Ionen, die durch Abbauprozesse unter Erhalt der Mn-CN-CO-NC-Mn-Bindung entstehen, intensitätsmäßig in den Hintergrund treten, kommt ihnen zur

Charakterisierung des Komplexes entscheidende Bedeutung zu. So wird gemäß



das verbrückte Fragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN-CO-NC-MnC}_5\text{H}_5]^+$  durch zweimalige, simultane Eliminierung von 2 CO-Liganden gebildet, womit bestätigt wird, daß in dem untersuchten Komplex zwei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}$ -Einheiten über eine Carbonylgruppe verbrückt sind.

Ausgehend vom Molekülion wird ein alternativer Abbauprozess beobachtet, wobei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}$  eliminiert und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN-CO}^+$  als äußerst intensives Ion registriert wird. Letzteres geht in der Folge durch sukzessiven CO-Verlust in das Fragment  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$  über:

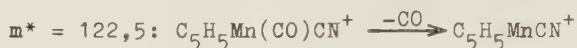
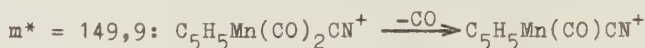


Tab. 39: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$

| m/e | Ion                                                                        | rel. Int. |
|-----|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 432 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2\text{CO}^+$ | 7,3       |
| 376 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{CO}^+$ | 0,3       |
| 320 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CN})_2\text{CO}^+$              | 1,4       |
| 292 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CN})_2^+$                       | 3,6       |
| 266 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2\text{CN}^+$                           | 5,1       |
| 255 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}_2(\text{CN})_2\text{CO}^+$                  | 0,7       |
| 230 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{CO}^+$         | 100,0     |
| 227 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}_2(\text{CN})_2^+$                           | 13,9      |
| 212 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MnCNH}^+$                                   | 1,2       |
| 211 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MnCN}^+$                                    | 2,7       |
| 203 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNH}^+$                   | 3,1       |
| 202 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}^+$                    | 61,6      |
| 201 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}_2\text{CN}^+$                               | 3,5       |
| 185 | $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+$                                      | 38,5      |
| 174 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CN})\text{CO}^+$                      | 14,6      |
| 162 | $\text{Mn}_2(\text{CN})_2^+$                                               | 0,7       |
| 148 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$                                        | 1,8       |
| 146 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCN}^+$                                        | 55,3      |
| 136 | $\text{Mn}_2\text{CN}^+$                                                   | 0,8       |
| 120 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$                                          | >100      |
| 93  | $\text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+$                                          | 10,0      |
| 82  | $\text{MnCNH}^+$                                                           | 1,6       |
| 81  | $\text{MnCN}^+$                                                            | 46,9      |
| 65  | $\text{C}_5\text{H}_5^+$                                                   | 20,0      |
| 55  | $\text{Mn}^+$                                                              | >100      |

Tab. 39 (Forts.):

metastabile Übergänge:



Erwähnt sei noch, daß die analoge Rhenium-Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  im Massenspektrometer nicht unzerlegt verdampft werden kann, sodaß als massenhöchstes Fragment  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}^+$  registriert wird, das durch sukzessive CO- und CN-Abspaltung zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^+$  weiter abgebaut wird.

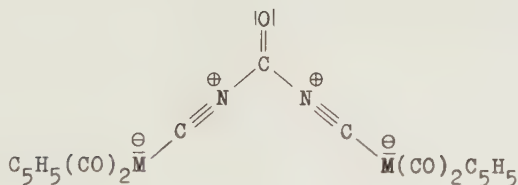
### 3. Diskussion der IR-Spektren von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$ (R = SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>, AsMe<sub>2</sub>), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}$ $(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (M = Mn, Re)

Die kurzwelligen IR-Spektren charakterisieren die Komplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  eindeutig als Dicarbonylverbindungen, da im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) jeweils zwei Banden auftreten, die im Festkörperspektrum jedoch teilweise aufgespalten sind (Tab. 40). Entsprechend der Symmetrie  $\text{C}_s$  entspricht die kurzwellige Bande der symmetrischen, die länger-

wellige Bande der asymmetrischen  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung. Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in Lösung erweist sich als nahezu konstant. So findet man die kürzerwellige Absorption ( $A'$ ) stets zwischen  $1936\text{--}1916\text{ cm}^{-1}$ , während die längerwellige Bande ( $A''$ ) zwischen  $1904\text{--}1873\text{ cm}^{-1}$  auftritt.

Für die  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung der Isonitrilliganden wird sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand je eine Bande zwischen  $2063\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, deren Frequenzlage eindeutig den Isonitrilcharakter dieser Liganden beweist.

In den kurzwelligen IR-Spektren der Komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) treten sowohl im Festzustand, als auch in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) vier Banden auf (Tab. 40), wie man sie zunächst für carbonylisocyanidverbrückte Komplexe erwartet:



Überraschenderweise zeigt allerdings die Bande bei  $1830$  bzw.  $1812\text{ cm}^{-1}$  (fest/KBr) beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand eine beträchtliche langwellige Verschiebung, während die übrigen drei Banden ihre Lagen

kaum ändern. Dabei ist in beiden Komplexen die Absorption über  $2000\text{ cm}^{-1}$  einer  $\nu(\text{CN})$ -, diejenige zwischen  $1940\text{--}1920\text{ cm}^{-1}$  einer  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung endständiger CO-Liganden, und die Bande unterhalb  $1700\text{ cm}^{-1}$  einer ketonischen CO-Gruppe zuzuordnen. Letztere liegt mit  $1690\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der Absorption  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone.

Im Vergleich zu anderen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen ist die vierte Bande für eine  $\nu(\text{CO})$ -Absorption im Festkörperspektrum zwar schon sehr langwellig verschoben, und zwar in einen Bereich, der für Komplexe mit starken Elektronendonatoren L (z.B.  $\text{NH}_3$ , Amine) typisch ist, läßt sich aber trotzdem noch der  $A''$ -Schwingung der beiden endständigen CO-Liganden zuordnen. Dagegen beobachtet man diese Bande in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im Falle der Mangan-Verbindung bei  $1770\text{ cm}^{-1}$ , im Falle des Rhenium-Komplexes bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ , also in einem Bereich, der üblicherweise bereits für Brücken-CO-Gruppen charakteristisch wäre.

Um zu beweisen, daß es sich trotzdem um die  $A''$ -Schwingung der beiden endständigen CO-Gruppen handelt, wurde die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  mit einem Überschuß von  $\text{AlCl}_3$  versetzt. Das IR-Spektrum der erhaltenen tiefroten Lösung zeigt nun für die  $\nu(\text{CN})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Banden eine kurzwellige Verschiebung, während die  $\nu(>\text{C}=\text{O})$  der Ketogruppe langwellig verschoben wird (Tab. 40). Dies steht im Einklang mit ähnlichen Unter-

suchungen an Metallcarbonylkomplexen, die in Lösung bei Zusatz von Lewisäuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BX}_3$  etc. erhebliche Verschiebungen ihrer  $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigen <sup>75,76</sup>). Dabei beobachtet man für endständige CO-Gruppen von Metallcarbonylkomplexen je nach Anlagerung der Lewisäure am Metall oder am Sauerstoff der CO-Liganden eine kurzwellige oder langwellige Verschiebung. Für CO-Gruppen in Brückenstellung findet man dagegen stets eine langwellige Verschiebung der  $\nu(>\text{C}=\text{O})$ -Bande. Daraus kann geschlossen werden, daß die vorgeschlagene Struktur mit den IR-Spektren im Einklang steht.

Tab. 40:  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ).

|                                                                                                      | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{CO})$   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$<br>fest/KBr                       | 2060 sst         | 1912 sst, 1873 sst |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                       | 2042 sst         | 1936 sst, 1894 sst |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$<br>fest/KBr                       | 2063 sst         | 1923 sst, 1875 sst |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                       | 2049 sst         | 1936 sst, 1885 sst |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$<br>Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 2037 sst         | 1924 sst, 1873 sst |

Tab. 40 (Forts.):

|                                                                                                    | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{CO})$                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPh}_2$<br>Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 2020 st          | 1922 sst, 1904 sst                                                |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$<br>fest/KBr                     | 2048 Sch,        | 1927 sst, 1908 sst,                                               |
|                                                                                                    | 2032 st          | 1875 Sch, 1860 sst                                                |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                     | 2022 st          | 1925 sst, 1887 sst                                                |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$<br>fest/KBr                     | 2048 st          | 1895 sst, 1856 sst                                                |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                     | 2022 st          | 1916 sst, 1878 sst                                                |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$<br>fest/KBr              | 2018 st          | 1935 sst, 1830 sst,<br>$\nu(>\text{C}=\text{O}): 1665 \text{ st}$ |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                     | 2017 st          | 1939 sst, 1770 sst,<br>$\nu(>\text{C}=\text{O}): 1687 \text{ st}$ |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$                                                     | 2036 st          | 1981 sst, 1891 st, 1650 st                                        |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$<br>fest/KBr              | 2015 st          | 1920 sst, 1812 sst,<br>$\nu(>\text{C}=\text{O}): 1666 \text{ st}$ |
| Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$                                                                     | 2018 st          | 1932 sst, 1740 st<br>$\nu(>\text{C}=\text{O}): 1681 \text{ st}$   |

4. Diskussion der NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$   
(R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}$   
 $(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  (M =  $\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ )

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  zeigen neben dem Singulett der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen jeweils ein scharfes Signal für die Methyl- bzw. Phenylprotonen der Isonitrilliganden (Tab. 41). Die chemische Verschiebung der  $\text{SiMe}_3$ -,  $\text{GeMe}_3$ - und  $\text{SnMe}_3$ -Resonanzen ist mit der bei den entsprechenden Komplexen des Cr, Mo und W gefundenen vergleichbar <sup>71,77</sup>). Das Signal der Phenylgruppen im Spektrum von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$  bei 7,60 ppm liegt in dem für Aromaten üblichen Bereich. Eine Kopplung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit den  $\text{C}_5\text{H}_5$ - oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen ist nicht zu beobachten.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  weisen nur jeweils ein scharfes Signal für die Protonen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden auf, das für die Mangan-Verbindung bei 4,91 ppm rel. TMS und für den Rhenium-Komplex bei 5,66 ppm rel. TMS auftritt (Tab. 41).

Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren der neuen Isonitrilkomplexe zeigen in sämtlichen Fällen für die Kohlenstoffatome der CO- bzw. CN-Gruppe jeweils ein breites Signal. Dabei treten die CO-Resonanzsignale stets bei tieferem Feld auf als die des CNR-Rests. Weiterhin beobachtet man die  $^{13}\text{C}$ -Signale der übrigen Gruppen  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$ , deren

**Tab. 41:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ). Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel. TMS, Lsg.  $\text{CDCl}_3$

| Verbindung                                                                | $\text{C}_5\text{H}_5$ | Me              | $\text{C}_6\text{H}_5$ |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$        | 4,50<br>(s, 5H)        | 0,10<br>(s, 9H) | -                      |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$        | 4,61<br>(s, 5H)        | 0,58<br>(s, 9H) | -                      |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$        | 4,39<br>(s, 5H)        | 0,35<br>(s, 9H) | -                      |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$         | 4,62<br>(s, 5H)        | -               | 7,60<br>(s, 10H)       |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$        | 4,66<br>(s, 5H)        | 1,54<br>(s, 6H) | -                      |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$        | 5,36<br>(s, 5H)        | 1,50<br>(s, 6H) | -                      |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ | 4,91                   | -               | -                      |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ | 5,66                   | -               | -                      |

chemische Verschiebung und teilweise auch deren  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Tab. 42 wiedergegeben sind.

Im Falle der carbonylisocyanidverbrückten Verbindung  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  überrascht, wie in den IR-Spektren die langwellig verschobene A''-Schwingung, die Lage des  $^{13}\text{CN}$ -Signals bei extrem hohem Feld. Die chemische Verschiebung von 129,2 ppm spricht eigentlich für eine nitrilartige Anordnung, wie sie im  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCMe}$  vorliegt, und dessen  $^{13}\text{CN}$ -Resonanzsignal bei 133,8 ppm gefunden wird <sup>78)</sup>. Vermutlich nimmt durch die beiden gekreuzt konjugierten  $\pi$ -Systeme im  $(\text{CN})_2\text{CO}$ -Liganden die Elektronendichte an den Isocyanid-Kohlenstoffatomen erheblich zu, sodaß eine Hochfeldverschiebung resultiert. Dies würde andererseits zu einer erhöhten Entschirmung des Carbonyl-Kohlenstoffs des  $(\text{CN})_2\text{CO}$ -Liganden führen, was man tatsächlich beobachten kann. So tritt dieses Signal nämlich bei 227,7 ppm auf, was verglichen mit Aceton (204,1 ppm) bzw. Butanon (196,6 ppm) eine Verschiebung um ca. 20-30 ppm nach tieferem Feld bedeutet. Die Zuordnung der beiden Signale bei 227,7 und 226,0 ppm kann aufgrund der Intensitäten in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren eindeutig erfolgen, da diese ein Signalverhältnis von 1:2 zeigen (Tab. 42).

**Tab. 42:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ ),  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{NCMe}$ ). Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm rel. TMS,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Klammern in Hz.

| Verbindung                                                                | $\text{C}_5\text{H}_5$ | CO          | CN    | Me            | $\text{C}_6\text{H}_5$ | Solvens                    |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------|-------|---------------|------------------------|----------------------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$        | 82,6<br>(176)          | 229,1       | 208,6 | 0,6<br>(120)  | -                      | $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$        | 81,9                   | 230,7       | 203,5 | 1,4           | -                      | $\text{C}_6\text{D}_6$     |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$        | 82,4                   | 230,3       | 204,1 | 1,7           | -                      | $\text{D}_8\text{-Toluol}$ |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$         | 83,0<br>(178)          | 227,4       | 212,4 | -             | 137,6/130,3<br>(161)   | $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$        | 82,5<br>(179)          | 230,4       | 208,0 | 17,7<br>(140) | -                      | $\text{D}_8\text{-Toluol}$ |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ | 85,5<br>(181)          | 227,7/226,0 | 129,2 | -             | -                      | $\text{D}_8\text{-THF}$    |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCMe}$ 78)        | 82,9                   | 234,0       | 133,8 | 3,7           | -                      | $\text{D}_8\text{-THF}$    |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ 79)                   | 82,7                   | 225,1       | -     | -             | -                      | $\text{CDCl}_3$            |

## EXPERIMENTELLER TEIL

### ARBEITSMETHODIK UND AUSGANGSVERBINDUNGEN

Sämtliche Umsetzungen werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel müssen absolutiert und  $N_2$ -gesättigt sein.

Das verwendete  $NH_3$  wird über metallischem Natrium vorgetrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis bzw. flüssigem  $N_2$  in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

Als Reaktionsgefäße werden für die Umsetzungen mit flüssigem  $NH_3$  Tauchfritten oder dickwandige Einschlußrohre verwendet, für die sonstigen Umsetzungen Schlenk-Rohre.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Massenspektren: Varian CH-5 (Elektronenenergie 70 eV)

IR-Spektren: Zeiss IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer

NMR-Spektren: JEOL JNM-C-60 HL

JEOL JNM-PS-100 mit 12 K-Nicolet-

Rechner Typ 1080

Röntgenstruktur: Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch automatische Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung der Metalle und des Phosphors werden die Verbindungen mit rauchender

Salpetersäure oder in der Parr-Bombe mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ /Ethylen-glykol<sup>80)</sup> aufgeschlossen. Die einzelnen Elemente werden wie folgt analysiert: Mangan, Molybdän und Wolfram durch Atomabsorptionsspektroskopie oder alternativ Mangan komplexometrisch bzw. Molybdän und Wolfram gravimetrisch als  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ . Die Bestimmung des Rheniums erfolgt gravimetrisch als  $\text{AsPh}_4\text{ReO}_4$ <sup>81)</sup>. Si, Ge und Sn werden als  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  bzw.  $\text{SnO}_2$  ausgewogen, P und As gravimetrisch als  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3$  bzw.  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  bestimmt.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgt nach den in der Literatur beschriebenen Methoden:

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>19)</sup>,  $[\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>21)</sup>,  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>19)</sup>,  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]$ <sup>82)</sup>,  
 $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]$ <sup>82)</sup>,  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>23)</sup>,  
 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>23)</sup>,  
 $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ <sup>23)</sup>,  
 $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$ <sup>61)</sup>,  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{NO})_2]\text{PF}_6$ <sup>62)</sup>,  
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ <sup>63)</sup>,  
 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ <sup>63)</sup>,  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{phen}]\text{PF}_6$ <sup>64)</sup>.

A. DARSTELLUNG NEUER NITROSYL-CARBAMOYL-KOMPLEXE

DER VII. UND VI. NEBENGRUPPE

1. Darstellung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{PET}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ),  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNR)NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ )

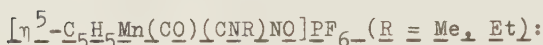
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)NO}]\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{PET}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ):

Zu einer Suspension von 700 mg (2,0 mmol)  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  in 30 ml Methanol werden bei Raumtemperatur unter Rühren äquimolare Mengen der Phosphane  $\text{PET}_3$  bzw.  $\text{PET}_2\text{Ph}$  zugetropft, wobei sich unter Gasentwicklung eine orangerote Lösung bildet. Nach etwa einer Stunde wird filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Diethylether versetzt. Beim Abkühlen der Lösungen auf  $0^\circ\text{C}$  kristallisieren innerhalb weniger Stunden die Salze  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(PET}_3\text{)NO}]\text{PF}_6$  bzw.  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(PET}_2\text{Ph)NO}]\text{PF}_6$  als orangerote Platten bzw. Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren, kurzem Waschen mit Ether und Trocknen im Hochvakuum liegen die Verbindungen analytisch rein vor.

$\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ :

Eine Lösung von 700 mg (2,0 mmol)  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]\text{PF}_6$  in 30 ml Aceton wird unter Rühren mit 150 mg (1,0 mmol)

1,2-Bis(dimethylphosphan)ethan versetzt und bei 40°C 2 h gerührt, wobei bereits der größte Teil des Produkts ausfällt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 10 ml Ether versetzt, der orangerote Niederschlag filtriert und im Vakuum getrocknet.



Eine Suspension von 450 mg (2,0 mmol)  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CN}]$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit äquimolaren Mengen  $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  4-6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren und dem Abziehen des Solvens werden die betreffenden Isonitrilkomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) als Rohprodukte erhalten. Diese werden ohne weitere Reinigung in 20 ml Acetonitril gelöst und unter starkem Rühren mit der äquimolaren Menge  $\text{NOFF}_6$  bei Raumtemperatur versetzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung eine rote Lösung entsteht. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung langsam mit Diethylether versetzt, wobei die Verbindungen als orangefarbene Niederschläge ausfallen. Zur Reinigung können die Salze aus Acetonitril/Ether-Gemischen umkristallisiert werden, wobei im Falle des  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(CNet)NO}]\text{PF}_6$  lange, orangerote Nadeln erhalten werden.

Analysenergebnisse und Ausbeuten der Komplexe sind in Tab. 43 zusammengefaßt.

**Tab. 42:** Analyseergebnisse und Ausbeuten von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{NO}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PET}_3$ ,  $\text{PET}_2\text{Ph}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$  ( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNK})\text{NO}]\text{PF}_6$  (R = Me, Et)

| Verbindung                                                                                                                   | Analyse gef. (ber.) [%] |                |                |                  | Ausbeute [%]     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
|                                                                                                                              | C                       | H              | N              | Mn               |                  |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$                                        | 32,84<br>(32,67)        | 4,69<br>(4,57) | 2,79<br>(3,18) | 12,70<br>(12,45) | 14,39<br>(14,04) |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{PET}_2\text{Ph})\text{NO}]\text{PF}_6$                               | 39,81<br>(39,28)        | 4,20<br>(4,12) | 3,10<br>(2,86) | 11,55<br>(11,23) | 12,15<br>(12,66) |
| $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{NO}]_2(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4\}(\text{PF}_6)_2$ | 27,18<br>(27,15)        | 3,10<br>(3,29) | 3,62<br>(3,52) | 13,63<br>(13,80) | 15,40<br>(15,56) |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNMe})\text{NO}]\text{PF}_6$                                         | 27,23<br>(26,39)        | 2,46<br>(2,21) | 7,98<br>(7,70) | 14,76<br>(15,09) | 8,78<br>(8,51)   |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNtEt})\text{NO}]\text{PF}_6$                                        | 28,87<br>(28,59)        | 3,00<br>(2,67) | 6,88<br>(7,41) | 14,40<br>(14,53) | 8,36<br>(8,19)   |
|                                                                                                                              |                         |                |                |                  | 58               |

2. Darstellung der Carbamoylkomplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})$   
 $(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$ ,  
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{NO})\text{CONH}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3$ ,  
 $\text{CNMe}, \text{CNEt}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$  ( $\widehat{\text{PP}} =$   
 $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4, (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$   
( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\widehat{\text{PP}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  
 $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$

2 mmol der jeweiligen kationischen Ausgangsverbindung werden in einer Tauchfritte bei  $-35$  bis  $-40$  °C ca. 15 min. mit flüssigem  $\text{NH}_3$  umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die durch einen deutlichen Farbumschlag angezeigt wird, wird das flüssige  $\text{NH}_3$  abgesaugt und die auf dem Frittenboden zurückbleibenden Verbindungen zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zweimal mit je 10 ml flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-50$  °C nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man die analysenreinen Carbamoylkomplexe als feinkristalline Pulver.

Analysenergebnisse, Zersetzungspunkte, Farben und Ausbeuten der Verbindungen sind in Tab. 44 und 45 zusammengefaßt.

Tab. 44: Analyseergebnisse, Zersetzungspunkte, Farben und Ausbeuten von



| Verbindung                                                                            | Analyse gef. (ber.) [%] |                |                  |                  | Zers.-P.<br>[°C] | Farbe     | Ausbeute<br>[%] |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------|-----------------|
|                                                                                       | C                       | H              | N                | Mn/Re            |                  |           |                 |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$             | 37,64<br>(37,86)        | 3,14<br>(3,18) | 12,47<br>(12,62) | 24,90<br>(24,74) | 90-92            | dunkelrot | 55              |
| $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$           | 40,39<br>(40,69)        | 4,32<br>(3,84) | 12,39<br>(11,87) | 23,95<br>(23,27) | 62               | dunkelrot | 68              |
| $\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{CONH}_2$           | 23,94<br>(23,79)        | 2,15<br>(2,00) | 8,02<br>(7,93)   | 52,20<br>(52,70) | 126              | gelb      | 73              |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CONH}_2$          | 63,27<br>(63,16)        | 4,74<br>(4,86) | 6,53<br>(6,14)   | 12,36<br>(12,04) | 70-73            | dunkelrot | 94              |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PET}_2\text{Ph})(\text{NO})\text{CONH}_2$ | 53,48<br>(53,34)        | 6,30<br>(6,16) | 7,90<br>(7,78)   | 15,00<br>(15,25) | 90-92            | dunkelrot | 85              |

Tab. 44 (Forts.):

| Verbindung                                                                                                             | Analyse gef. (ber.) [%] |                |                  |                  |                  | Zers.-P.<br>[°C] | Farbe     | Ausbeute<br>[%] |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|-----------------|
|                                                                                                                        | C                       | H              | N                | Mn/Re            | P/As             |                  |           |                 |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(AsPh}_3\text{)(NO)CONH}_2$                                                        | 57,47<br>(57,61)        | 4,48<br>(4,43) | 5,32<br>(5,60)   | 10,70<br>(10,98) | 14,63<br>(14,98) | 30               | lila      | 80              |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNMe)(NO)CONH}_2$                                                                 | 40,36<br>(40,86)        | 3,65<br>(4,29) | 16,89<br>(17,87) | 23,75<br>(23,37) | -                | 65-68            | dunkelrot | 42              |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNEt)(NO)CONH}_2$                                                                 | 43,44<br>(43,38)        | 4,98<br>(4,86) | 17,41<br>(16,87) | 22,28<br>(22,05) | -                | 106-108          | dunkelrot | 68              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2$<br>(Me <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 38,77<br>(40,16)        | 5,46<br>(5,62) | 9,32<br>(10,41)  | 20,13<br>(20,41) | 11,02<br>(11,51) | 122              | rotbraun  | 76              |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2$<br>(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 56,86<br>(58,02)        | 4,73<br>(4,87) | 7,03<br>(7,12)   | 13,55<br>(13,97) | 7,29<br>(7,87)   | 170-173          | dunkelrot | 95              |

Tab. 45: Analyseergebnisse, Molmassen, Farben und Ausbeuten von  $M(CO)_2(NO)(\widehat{PP})CONH_2$   
 ( $M = Mo, W$ ;  $\widehat{PP} = (Ph_2P)_2C_2H_4$ ) und  $W(CO)_2(NO)(phen)CONH_2$

| Verbindung                         | Analyse gef. (ber.) [%] |        |         |         | Molmasse<br>gef. (ber.) | Farbe     | Ausbeute<br>[%] |
|------------------------------------|-------------------------|--------|---------|---------|-------------------------|-----------|-----------------|
|                                    | C                       | H      | N       | Mo/W    | P                       |           |                 |
| $Mo(CO)_2(NO)(\widehat{PP})CONH_2$ | 55,60                   | 4,32   | 4,62    | 15,80   | 9,66                    | orange    | 92              |
|                                    | (55,78)                 | (4,20) | (4,49)  | (15,37) | (9,92)                  |           |                 |
| $W(CO)_2(NO)(\widehat{PP})CONH_2$  | 49,27                   | 3,57   | 3,83    | 25,42   | 8,45                    | orange    | 96              |
|                                    | (48,90)                 | (3,68) | (3,93)  | (25,81) | (8,70)                  |           |                 |
| $W(CO)_2(NO)(phen)CONH_2$          | 35,23                   | 2,27   | 10,88   | 37,55   | -                       | dunkelrot | 84              |
|                                    | (36,46)                 | (2,04) | (11,34) | (37,21) | -                       |           |                 |

3. Darstellung der Carbomethoxokomplexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$   
 $(\text{L})(\text{NO})\text{COOMe}$  ( $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNet}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}$   
 $(\text{NO})\text{COOMe}]_2\widehat{\text{P}}\text{P}$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{COOMe}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})$   
 $(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{COOMe}$  ( $\widehat{\text{P}}\text{P} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})$   
 $(\text{phen})\text{CONH}_2$

Etwa 2 mmol der entsprechenden Carbamoylverbindung werden in 20 ml Methanol bei Raumtemperatur eine Stunde lang gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens werden die erhaltenen Produkte im Hochvakuum getrocknet. Die Carbomethoxokomplexe werden hierbei ohne weitere Reinigung in analysenreiner Form erhalten.

Analysenergebnisse, Molmassen und Farben sind in Tab. 46 zusammengestellt.

Tab. 46: Analysenergebnisse, Molmassen und Farben von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)COOMe}$   
(L =  $\text{Pet}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNET}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2\text{P}\ddot{\text{P}}$ ,  $\text{Mo(CO)}_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{COOMe}$ ,  
 $\text{W(CO)}_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{COOMe}$  ( $\text{P}\ddot{\text{P}} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) und  $\text{W(CO)}_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$

| Verbindung                                                                 | Analyse gef. (ber.) [%] |                |                  | Molmasse<br>gef. (ber.) | Farbe          |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|-------------------------|----------------|
|                                                                            | C                       | H              | N                | Mn/Mo/W                 | P              |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(Pet}_2\text{Ph)(NO)COOMe}$            | 54,47<br>(54,41)        | 6,12<br>(6,18) | 3,74<br>(3,73)   | 14,80<br>(14,64)        | 8,25<br>(8,25) |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CNET)(NO)COOMe}$                      | 44,48<br>(45,46)        | 5,47<br>(4,96) | 10,48<br>(10,61) | 20,55<br>(20,80)        | -<br>-         |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)COOMe}]_2\text{P}\ddot{\text{P}}$ | 58,52<br>(58,83)        | 4,82<br>(4,94) | 3,86<br>(3,43)   | 13,72<br>(13,46)        | 7,88<br>(7,59) |
| $\text{Mo(CO)}_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{COOMe}$          | 56,16<br>(56,35)        | 4,42<br>(4,26) | 2,11<br>(2,19)   | 14,77<br>(15,00)        | 9,81<br>(9,69) |
| $\text{W(CO)}_2(\text{NO})(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{COOMe}$           | 50,22<br>(49,54)        | 3,92<br>(3,74) | 1,74<br>(1,93)   | 25,02<br>(25,28)        | 8,90<br>(8,52) |
| $\text{W(CO)}_2(\text{NO})(\text{phen})\text{COOMe}$                       | 36,73<br>(37,74)        | 2,18<br>(2,18) | 8,29<br>(8,26)   | 36,30<br>(36,11)        | -<br>-         |

B. DARSTELLUNG NEUER ISONITRILKOMPLEXE DES MANGANS  
UND RHENIUMS

1. Darstellung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3,$   
 $\text{SnMe}_3, \text{PPh}_2, \text{AsMe}_2$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$

Eine Suspension von  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. n-Hexan wird mit  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{GeMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{AsMe}_2\text{Br}$  versetzt und bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der Reaktion gerührt. Anschließend wird filtriert und das Solvens im Vakuum abgezogen. Beim Trocknen fallen die Verbindungen meist analysenrein an, bei Bedarf kann aus n-Hexan bei  $-50^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden.  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$  kann im Hochvakuum bei  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  sublimiert werden.

Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Farben und Ausbeuten sind in Tab. 47, Analysenergebnisse und Schmelzpunkte in Tab. 48 zusammengefaßt.

**Tab. 47:** Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Farben und Ausbeuten für  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$   
 (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$

| Darstellung von                                                    | Einwaagen (mg/mmol)<br>$\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$ | RX                                  | Solvens                  | Reaktions-<br>dauer | Farbe          | Ausb.<br>[%] |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------|--------------|
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ | 450/2,0                                                                                       | 325/3,0<br>$\text{SiMe}_3\text{Cl}$ | n-Hexan                  | 12 h                | gelb           | 74           |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNGeMe}_3$ | 450/2,0                                                                                       | 289/1,9<br>$\text{GeMe}_3\text{Cl}$ | n-Hexan                  | 12 h                | gelb           | 65           |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$ | 675/3,0                                                                                       | 100/0,5<br>$\text{SnMe}_3\text{Cl}$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 12 h                | gelb           | 33           |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNPPH}_2$  | 450/2,0                                                                                       | 220/1,0<br>$\text{PPh}_2\text{Cl}$  | n-Hexan                  | 12 h                | orange<br>(öl) | 80           |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ | 450/2,0                                                                                       | 277/1,5<br>$\text{AsMe}_2\text{Br}$ | n-Hexan                  | 2 h                 | gelb           | 76           |
| $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$ | 356/1,0                                                                                       | 148/0,8<br>$\text{AsMe}_2\text{Br}$ | n-Hexan                  | 2 h                 | gelb           | 73           |



## 2. Darstellung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ (M = Mn, Re)

In eine Suspension von 450 mg (2,0 mmol)  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]$  bzw. 356 mg (1,0 mmol)  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]$  in 30 ml eines 1:1-Gemisches von n-Hexan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur 5 Minuten Phosgen eingeleitet. Nach weiteren fünf Stunden Rühren wird filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung der zweikernigen Verbindungen eingeengt. Beim Abkühlen der Lösungen auf  $-20^\circ\text{C}$  scheidet sich der Mangan-Komplex in Form gelbbrauner Nadeln, die Rhenium-Verbindung als gelbes, feinkristallines Pulver ab. Nach Filtrieren, Waschen mit wenig n-Hexan und Trocknen liegen die Verbindungen analysenrein vor. Durch weiteres Einengen des Filtrats und erneutes Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  kann eine zweite Fraktion der Kristalle erhalten werden.

Analysenergebnisse, Ausbeuten und Zersetzungspunkte sind in Tab. 49 zusammengestellt.

Tab. 49: Analysenergebnisse, Ausbeuten und Zersetzungspunkte von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  (M = Mn, Re)

| Verbindung                                                                | Analyse gef. (ber.) [%] |                |                |                  | Ausb. [%] | Zers.-P. [ $^\circ\text{C}$ ] |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------------|-----------|-------------------------------|
|                                                                           | C                       | H              | N              | Mn/Re            |           |                               |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ | 47,13<br>(47,25)        | 2,37<br>(2,33) | 6,45<br>(6,48) | 25,80<br>(25,43) | 70        | 95                            |
| $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$ | 29,55<br>(29,39)        | 1,43<br>(1,45) | 3,98<br>(4,01) | 53,34<br>(53,61) | 25        | 96                            |

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) Th.Kruck und M.Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964).
- 2) R.J.Angelici, Chem.Comm. 1965, 486.
- 3) D.M.Chipman und R.A.Jacobson, Inorg.Chim.Acta 1, 393 (1967).
- 4) R.J.Angelici und D.L.Denton, Inorg.Chim.Acta 2, 3 (1968).
- 5) H.Behrens, E.Ruyter und H.Wakamatsu, Z.Anorg.Allg. Chem. 349, 241 (1967).
- 6) H.Behrens und E.Ruyter, Z.Anorg.Allg.Chem. 349, 258 (1967).
- 7) H.Behrens, E.Lindner und P.Pässler, Z.Anorg.Allg. Chem. 365, 137 (1969).
- 8) H.Behrens und P.Pässler, Z.Anorg.Allg.Chem. 365, 128 (1969).
- 9) H.Behrens, E.Lindner, D.Maertens, P.Wild und R.-J.Lampe, J.Organometal.Chem. 34, 367 (1972).
- 10) H.Behrens, R.-J.Lampe, P.Merbach und M.Moll, J.Organometal.Chem. 159, 201 (1978).
- 11) R.W.Brink und R.J.Angelici, Inorg.Chem. 12, 1062 (1973).
- 12) H.Krohberger, H.Behrens und J.Ellermann, J.Organometal.Chem. 46, 139 (1972).
- 13) J.Ellermann, J.F.Schindler, H.Behrens und H.Schlenker, J.Organometal.Chem. 108, 239 (1976).
- 14) A.Pfister, H.Behrens und M.Moll, Z.Anorg.Allg.Chem. 428, 53 (1977).

- 15) J.Ellermann, H.Behrens und H.Krohberger, J.Organo-metal.Chem. 46, 119 (1972).
- 16) H.Behrens und A.Jungbauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Am.Chem.Soc. 84, 4432 (1962).
- 18) N.G.Connelly, R.B.King und Y.Watanabe, Inorg.Synth. 15, 91 (1974).
- 19) N.G.Connelly und L.F.Dahl, Chem.Comm. 1970, 880.
- 20) R.B.King und M.B.Bisnette, Inorg.Chem. 3, 791 (1964).
- 21) L.Busetto, A.Palazzi und D.Pietropaolo, J.Organo-metal.Chem. 66, 453 (1974).
- 22) E.O.Fischer und H.Strametz, Z.Naturforsch. 23b, 278 (1968).
- 23) R.B.King und A.Efraty, Inorg.Chem. 11, 2374 (1969).
- 24) H.Brunner und H.-D.Schindler, J.Organometal.Chem. 19, 135 (1969).
- 25) J.A.Connor und E.M.Jones, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973, 2119.
- 26) D.J.Darensbourg und M.Y.Darensbourg, Inorg.Chem. 9, 1691 (1970).
- 27) R.J.Angelici und L.J.Blacik, Inorg.Chem. 11, 1754 (1972).
- 28) R.J.Angelici, Accounts Chem.Res. 5, 335 (1972).
- 29) R.B.King, M.B.Bisnette und A.Fronzaglia, J.Organo-metal.Chem. 4, 256 (1965).
- 30) H.Brunner, Z.Anorg.Allg.Chem. 368, 120 (1969).
- 31) C.A.Reed und W.R.Roper, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1972, 1243.

- 32) T.J.Meyer, J.B.Godwin und N.Winterton, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1970, 872.
- 33) W.Strohmeier und J.F.Guttenberger, Chem.Ber. 97, 1256 (1964).
- 34) B.F.G.Johnson und J.A.McClevarty, Progr.Inorg.Chem. 7, 277 (1966).
- 35) R.P.Stewart, N.Okamoto und W.A.G.Graham, J.Organometal.Chem. 42, C 32 (1972).
- 36) W.Kutzelnigg und R.Mecke, Spectrochim.Acta 18, 549 (1962).
- 37) C.I.Jose, Spectrochim.Acta 25A, 111 (1969).
- 38) L.M.C.Shen, G.G.Long und C.G.Moreland, J.Organometal.Chem. 5, 362 (1966).
- 39) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S. 94 , Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 40) H.Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 322, Springer-Verlag Berlin 1965.
- 41) W.D.Phillips, J.Chem.Phys. 23, 1363 (1955).
- 42) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970).
- 43) D.Messer, G.Landgraf und H.Behrens, J.Organometal.Chem. 1979, im Druck.
- 44) G.L.Breneman, D.M.Chipman, C.J.Galles und R.A.Jacobson, Inorg.Chim.Acta 3, 447 (1969).
- 45) E.Keller, A.Trenkle und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 110, 441 (1977).
- 46) R.D.Adams, D.F.Chodosh und N.M.Golembeski, Inorg.Chem. 17, 266 (1978).

- 47) G.Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976, TR 440-Version von W.Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 48) C.K.Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794-Revised, Oak Ridge National Laboratory, 1965, TR 440-Version von W.Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 49) G.Evrard, R.Thomas, B.R.Davis und I.Bernal, Inorg. Chem. 15, 52 (1976).
- 50) M.Laing, R.Reimann und E.Singleton, Inorg.Nucl.Chem. Lett. 10, 557 (1974).
- 51) R.J.Kurland und E.B.Wilson jr., J.Chem.Phys. 27, 585 (1957).
- 52) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 459, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1962.
- 53) R.J.Angelici, P.A.Christian, B.D.Dombek und G.A.Pfeffer, J.Organometal.Chem. 67, 287 (1974).
- 54) T.Sawai und R.J.Angelici, J.Organometal.Chem. 80, 91 (1974).
- 55) J.Müller, Angew.Chem. 84, 725 (1972).
- 56) J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 2, S. 818, Pergamon Press Oxford 1966.
- 57) R.B.King und S.P.Diefenbach, Inorg.Chem. 18, 69 (1979).
- 58) R.B.King, M.B.Bisnette und A.Fronzaglia, J.Organometal.Chem. 5, 341 (1966).

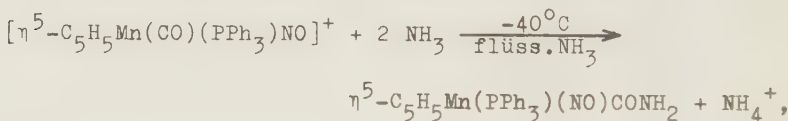
- 59) A.N.Nesmeyanov, K.N.Anisimov, N.E.Kolobova und L.L.Krasnoslobodskaya, *Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser. Khim.* 4, 860 (1970).
- 60) H.Brunner und H.-D.Schindler, *Chem.Ber.* 104, 2467 (1971).
- 61) N.G.Connelly und R.L.Kelly, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1974, 2334.
- 62) R.P.Stewart jr. und G.T.Moore, *Inorg.Chem.* 14, 2699 (1975).
- 63) N.G.Connelly, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1973, 2183.
- 64) D.Condon, M.E.Deane, F.J.Lalor, N.G.Connelly und A.C.Lewis, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1977, 925.
- 65) L.Malatesta und F.Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley-Interscience, London 1969.
- 66) W.Strohmeier, J.F.Guttenberger und H.Hellmann, *Z.Naturforsch.* 19b, 353 (1964).
- 67) W.Strohmeier, J.F.Guttenberger und F.J.Müller, *Z.Naturforsch.* 22b, 1091 (1967).
- 68) J.A.Dineen und P.L.Pauson, *J.Organometal.Chem.* 71, 91 (1974).
- 69) P.J.C.Walker und R.J.Mawby, *J.Chem.Soc. A* 1971, 3006.
- 70) H.Behrens, M.Moll und P.Würstl, *Z.Naturforsch.* 31b, 1017 (1976).
- 71) R.B.King, *Inorg.Chem.* 6, 25 (1967).
- 72) H.Behrens, M.Moll, W.Popp und J.Seibold, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 73) P.Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.

- 74) R.B.King, J.Am.Chem.Soc. 90, 1417 (1968).
- 75) B.V.Lokshin, E.B.Rusach, Z.P.Valueva, A.G.Ginzburg  
und N.E.Kolobova, J.Organometal.Chem. 102, 535 (1975).
- 76) J.S.Kristoff und D.F.Shriver, Inorg.Chem. 13, 499  
(1974).
- 77) P.M.Treichel und D.B.Shaw, J.Organometal.Chem. 139,  
21 (1977).
- 78) F.Beck, private Mitteilung.
- 79) G.M.Bodner, Inorg.Chem. 13, 2563 (1974).
- 80) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).
- 81) H.H.Willard und L.R.Perkins, Anal.Chem. 25, 1634  
(1953).
- 82) M.Moll, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg  
1974.

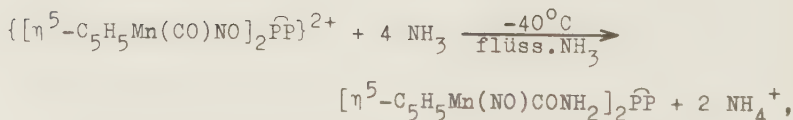
# ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten kationischer Carbonyl-nitrosyl-Komplexe der VII. und VI. Nebengruppe gegenüber flüssigem  $\text{NH}_3$  untersucht.

Bei den Umsetzungen der Kationen  $[\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NO}]^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{NO}]^+$ ,  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(L)NO}]^+$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3, \text{CNMe}, \text{CNet}$ ) und  $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)NO}]_2\widehat{\text{PP}}\}^{2+}$  ( $\widehat{\text{PP}} = \text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2, \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ) mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bilden sich z.B. gemäß,



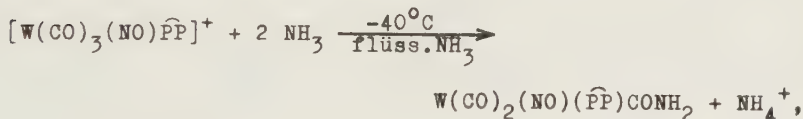
oder



die neutralen Carbamoylkomplexe  $\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)(NO)CONH}_2$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(L)(NO)CONH}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3, \text{CNMe}, \text{CNet}$ ) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)CONH}_2]_2\widehat{\text{PP}}$ . Damit konnten erstmals einkernige sowie diphosphanverbrückte zweikernige Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe dargestellt werden.

Aufgrund der Festkörper-IR- und Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird eine Assoziation der Moleküle im Festzustand und teilweise auch in Lösung diskutiert. Eine am  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)CONH}_2$  durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Mn-Atom  $\psi$ -oktaedrisch von den Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$ , CO, NO und  $\text{CONH}_2$  umgeben ist. Die planare  $\text{CONH}_2$ -Gruppe liegt in einer Ebene mit dem Mn-Atom. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbamoylliganden werden Dimere gebildet.

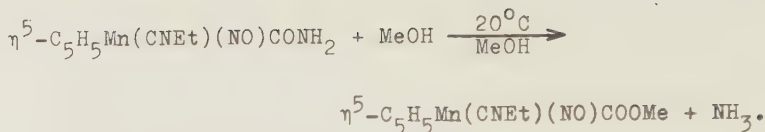
Weiterhin entstehen auch bei den Umsetzungen der Kationen  $[\text{M(CO)}_3(\text{NO})\widehat{\text{PP}}]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\widehat{\text{PP}} = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ) und  $[\text{W(CO)}_3(\text{NO})\text{phen}]^+$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  z.B. gemäß,



die kovalenten Carbamoylkomplexe  $\text{M(CO)}_2(\text{NO})(\widehat{\text{PP}})\text{CONH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) und  $\text{W(CO)}_2(\text{NO})(\text{phen})\text{CONH}_2$ .

Im Gegensatz zu sämtlichen bisher bekannten Carbonyl-carbamoyl-Verbindungen mit dem  $\text{CONH}_2$ -Liganden können die beschriebenen Nitrosyl-carbamoyl-Komplexe in flüssigem  $\text{NH}_3$  auch bei Temperaturen bis  $120^\circ\text{C}$  nicht in die betreffenden Hydridoderivate überführt werden, d.h. sie unterliegen nicht dem Hofmannschen Säureamidabbau.

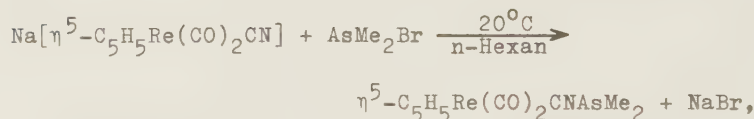
Bei den Reaktionen der untersuchten Carbamoylverbindungen mit Methanol entstehen die entsprechenden Carbomethoxoderivate, z.B. gemäß:



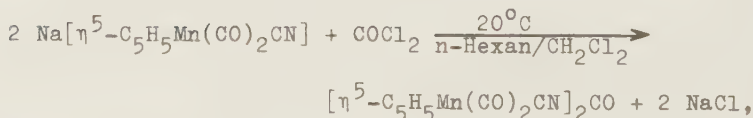
Sämtliche neuen Verbindungen werden anhand ihrer IR- und, soweit möglich, Massen-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird über neue Isonitrilkomplexe des Mangans und Rheniums berichtet.

Bei den Umsetzungen der Cyanocarbonylmetallate  $\text{Na}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{GeMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ ,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AsMe}_2\text{Br}$  oder  $\text{COCl}_2$  bilden sich z.B. gemäß,



oder



die Isonitrilderivate  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{AsMe}_2$ ),  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CNAsMe}_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}]_2\text{CO}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ), in denen zum Teil neuartige Isonitrile am Metall stabilisiert werden konnten.

Der zweikernige Komplex  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{CN}]_2\text{CO}$   
kann trotz bisher nicht ganz verständlicher IR- und  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten aufgrund des Massenspektrums als gesichert  
betrachtet werden.



## LEBENS LAUF

Günter Wolfgang Landgraf,

geboren am 19. November 1948 in Bayreuth als Sohn  
des Glashüttentechnikers Emmerich Landgraf und  
seiner Ehefrau Anna Landgraf, geb. Albl.  
Seit dem 29. Juni 1973 verheiratet.

### Schulbildung und Studium:

1954 - 1958 Volksschule in Fürth/Bay.

1958 - 1967 Hardenberg-Gymnasium in Fürth/Bay.,

Reifezeugnis vom 21. Juli 1967

Seit dem Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie  
an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-  
Nürnberg. Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 6. Okt. 1971  
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 1. Juli 1975  
Diplomarbeit von September 1974 bis Juni 1975:  
"Zur Chemie des Tris(cyclopentadienyl)-uran(IV)-  
Aquokations"

Vom 1. 7. 1975 bis 30. 9. 1976 wissenschaftliche  
Hilfskraft, seit dem 1. 10. 1976 Verwalter der  
Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten  
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität  
Erlangen-Nürnberg.





